

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-307850

(P2002-307850A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコト* (参考)
B 4 1 N 1/08		B 4 1 N 1/08	2 H 0 2 5
C 2 5 F 3/04		C 2 5 F 3/04	A 2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 2 H 1 1 4
7/09	5 0 1	7/09	5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 131 頁)

(21) 出願番号 特願2001-306532 (P2001-306532)
(22) 出願日 平成13年10月2日 (2001. 10. 2)
(31) 優先権主張番号 特願2001-29232 (P2001-29232)
(32) 優先日 平成13年2月6日 (2001. 2. 6)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72) 発明者 澤田 宏和
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内
(72) 発明者 上杉 彰男
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内
(74) 代理人 100080159
弁理士 渡辺 望穂 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版

(57) 【要約】

【課題】 搬送性および印刷機装着性に優れる平版印刷版
原版の提供。

【解決手段】 アルミニウム板に粗面化処理を施して得ら
れるアルミニウム支持体上に、画像記録層を設けた平版
印刷版原版であって、板圧延方向の長さが600～20
00mm、板圧延方向に垂直な方向の幅が800～15
00mmである長方形のカットシートとして定盤上に置
いた場合に、板圧延方向に垂直な辺のそれぞれにおい
て、浮き上がり部の最大高さが2mm以下、浮き上がり
部の数が3個以下、浮き上がり部の高さの合計が4mm
以下となり、板圧延方向に平行な辺のそれぞれにおい
て、浮き上がり部の最大高さが1.5mm以下、浮き上
がり部の数が3個以下、浮き上がり部の高さの合計が3
mm以下となる平版印刷版原版。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】アルミニウム板に粗面化処理を施して得られるアルミニウム支持体上に、画像記録層を設けた平版印刷版原版であって、板圧延方向の長さが600～2000mm、板圧延方向に垂直な方向の幅が800～1500mmである長方形のカットシートとして定盤上に置いた場合に、板圧延方向に垂直な辺のそれぞれにおいて、浮き上がり部の最大高さが2mm以下、浮き上がり部の数が3個以下、浮き上がり部の高さの合計が4mm以下となり、板圧延方向に平行な辺のそれぞれにおいて、浮き上がり部の最大高さが1.5mm以下、浮き上がり部の数が3個以下、浮き上がり部の高さの合計が3mm以下となる平版印刷版原版。

【請求項2】裏面の表面粗さが、板圧延方向とそれに垂直な方向で異なり、かつ、表面粗さが大きい方向の表面粗さ R_{a1} 、表面粗さが小さい方向の表面粗さ R_{a2} としたときに、 R_{a1}/R_{a2} の値が1.1～5.0である請求項1に記載の平版印刷版原版。

【請求項3】裏面の端から1～50mmまでの端部の少なくとも一方に、軽度の粗面化処理が施されている請求項1または2に記載の平版印刷版原版。

【請求項4】画像記録層を除去した後の板圧延方向に垂直な方向の熱膨張率が、 $1.0 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-5}$ であり、板圧延方向の熱膨張率の80～98%であって、縦横の長さがいずれも500～1000mmである長方形のカットシートとした後、80～270℃で加熱処理をし、更に放冷して定盤上に置いた場合に、4辺のそれぞれにおいて、浮き上がり部の最大高さが3mm以下、浮き上がり部の数が4個以下、浮き上がり部の高さの合計が5mm以下となる請求項1～3のいずれかに記載の平版印刷版原版。

【請求項5】画像記録層を除去した後のエリクセン値が2～10である請求項1～4のいずれかに記載の平版印刷版原版。

【請求項6】前記アルミニウム支持体が、表面に凹状ピットを有しており、該凹状ピットの平均開口径が0.6μm以下であり、かつ、該凹状ピットの開口径に対する深さの比の平均が0.15～1.0である請求項5に記載の平版印刷版原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は平版印刷版原版に関し、詳しくは、搬送性および印刷機装着性に優れる平版印刷版原版に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、感光性平版印刷版原版はオフセット印刷に幅広く使用されている。近年、レーザーを利用した平版印刷版原版の製版方法が注目され、種々検討されている。例えば、可視光レーザーにより硬化する光重合性組成物を利用したフォトン方式のレーザー刷版や、レ

ーザー光照射に伴って発生する熱等により書込みを行うヒートモード方式のレーザー刷版が知られている。これらの方式では、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版することが可能であり、非常に有用である。レーザー刷版可能な平版印刷版原版は、一般的に、ウェブ状のアルミニウム板の表面を粗面化処理し、更に陽極酸化処理を施した後、感光層用塗布液を塗布し乾燥して感光層を形成することによって作製される。その後、ウェブ状の平版印刷版原版は、すぐに、または、ロールに巻かれた状態で保管された後、所望のサイズに裁断されてシート状とされた後、複数枚重ねられて梱包される。梱包出荷された平版印刷版原版は、ユーザによって、レーザー露光等による画像焼き付け、現像処理を施されて平版印刷版とされた後、印刷機に取り付けられて印刷に供される。

【0003】上述した平版印刷版原版の梱包時には、所定のサイズに切りそろえた複数枚の平版印刷版原版を精度よく積み重ねる必要があり、そのためには、所定のサイズに切りそろえられた平版印刷版原版を精度良く搬送する必要がある。搬送には、通常、ベルトコンベアが使用されるが、ベルトコンベア上で、平版印刷版原版がスリップする場合があります。精度のよい搬送および積み重ねが困難であるという問題がある。また、ユーザにおいて行われるレーザー画像焼き付け、現像、印刷等の各種工程への平版印刷版原版の移動にも、搬送ベルトや搬送ローラが使用されているが、この搬送ベルトや搬送ローラ上でも、平版印刷版原版がスリップし、精度よい搬送が困難であるという問題がある。特に、レーザー露光では、極めて高い位置決め精度が要求されるため、搬送不良は、生産効率の低下のみならず、形成画像の画質低下を招くことになる。また、現像処理においても、そのほとんどに自動搬送式の現像機が使用されており、現像中についても搬送不良の改善の要求が高い。本発明者らは、特開2000-141932号公報において、平版印刷版の搬送性を向上させるために、裏面の表面粗さが平版印刷版の長手方向と幅方向で異なり、粗さが大きい方向の表面粗さと粗さが小さい方向の表面粗さの比が1.1～5.0になるようにすること、および、裏面の少なくとも1辺の端部に1mm以上50mm以下にわたって粗面化処理を行うことを提案した。しかし、この方法は、平版印刷版の各辺において歪みによる浮き上がりが大きいと、ベルトコンベア等との接触が不十分となり、全く効果を示さない場合がある。

【0004】更に、平版印刷版原版に画像焼き付け、現像処理を施して平版印刷版とした後に印刷機に装着する際には、その両端部を折り曲げて印刷機の版胴と呼ばれるドラムに固定するが、折り曲げる際に割れやクラックが発生したり均一に折り曲げられなかったりすると、装着が不可能となる場合がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、搬送性およ

び印刷機装着性に優れる平版印刷版原版を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、平版印刷版原版の形状と搬送性および印刷機装着性との関係について鋭意研究した結果、平版印刷版原版を切断してカットシートとして定盤上に置いた場合の浮き上がり部の最大高さ、数および高さの合計を、板圧延方向とそれに垂直な方向とのそれぞれにおいて特定範囲に調整することにより、搬送性および印刷機装着性に優れる平版印刷版原版が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0007】即ち、本発明は、アルミニウム板に粗面化処理を施して得られるアルミニウム支持体（以下「平版印刷版用支持体」ともいう。）上に、画像記録層を設けた平版印刷版原版であって、板圧延方向の長さが600～2000mm、板圧延方向に垂直な方向の幅が800～1500mmである長方形のカットシートとして定盤上に置いた場合に、板圧延方向に垂直な辺のそれぞれにおいて、浮き上がり部の最大高さが2mm以下、浮き上がり部の数が3個以下、浮き上がり部の高さの合計が4mm以下となり、板圧延方向に平行な辺のそれぞれにおいて、浮き上がり部の最大高さが1.5mm以下、浮き上がり部の数が3個以下、浮き上がり部の高さの合計が3mm以下となる平版印刷版原版を提供する。本発明の平版印刷版原版は、上記構成を採ることにより、搬送性および印刷機装着性に優れる。

【0008】上記のように浮き上がりを所定の範囲内に抑えたうえで、裏面の表面粗さが、板圧延方向とそれに垂直な方向で異なり、かつ、表面粗さ（ R_a ）が大きい方向の表面粗さを R_{a1} 、表面粗さが小さい方向の表面粗さを R_{a2} としたときに、 R_{a1}/R_{a2} の値が1.1～5.0であるのが好ましい。この態様の平版印刷版原版では、裏面が板圧延方向とそれに垂直な方向とで相互に異なる表面粗さを有し、その R_{a1} と R_{a2} とが上記関係にある。この態様の平版印刷版原版が搬送ベルトや搬送ローラにより搬送される際には、裏面に板圧延方向とそれに垂直な方向で異なる摩擦力が作用する。平版印刷版原版の裏面の板圧延方向とそれに垂直な方向とに相互に異なる摩擦力が作用することによって、搬送時のスリップや蛇行を効果的に防止することができる。

【0009】更に、画像露光後、現像した場合において、現像処理後の裏面の表面粗さ（ R_a ）が、板圧延方向とそれに垂直な方向で異なり、かつ、表面粗さが大きい方向の表面粗さを R_{a1} 、表面粗さが小さい方向の表面粗さを R_{a2} としたときに、 R_{a1}/R_{a2} の値が、現像液に依じて特定の値となるのが好ましい。即ち、アルカリ金属ケイ酸塩を実質的に含有せず、かつ、糖類を含有する現像液により現像した場合は、 R_{a1}/R_{a2} の値が1.05～4となるのが好ましく、アルカリ金属ケイ酸塩を含有する現像液により現像した場合は R_{a1}/R_{a2} の値が

1.10～5となるのが好ましく、アルカリ金属ケイ酸塩を実質的に含有せず、かつ、エタノールアミン類を含有する現像液により現像した場合は、 R_{a1}/R_{a2} の値が1.05～4となるのが好ましい。以下、その理由について説明する。

【0010】上述した平版印刷版原版の梱包時のほかに、ユーザにおいて行われる画像焼き付け、現像、印刷等の各種工程における平版印刷版原版の移動にも、搬送ベルトや搬送ローラが使用されており、この搬送ベルトや搬送ローラ上においても、平版印刷版原版がスリップし、精度のよい搬送が困難であるという問題がある。例えば、現像処理においては、ほとんどの場合、自動搬送式の現像機が使用されているため、現像中の搬送不良についての改善の要求は高い。本発明者が鋭意検討した結果、現像処理において平版印刷版原版の裏面の表層部が現像液に溶解した結果、搬送性が変化し、搬送不良の原因になる場合があることが分かった。また、本発明者は、更に鋭意検討を重ねた結果、現像処理中および現像処理後の搬送性が、現像処理後の裏面の板圧延方向とそれに垂直な方向とにおける表面粗さ（ R_a ）と特定の関係を有すること、および、現像処理における平版印刷版原版の裏面の溶解性の程度が、現像液の種類によって異なり、また、前記関係も現像液の種類によって異なることを見出し、この態様の平版印刷版原版を得た。したがって、この態様の平版印刷版原版は、現像処理中および現像処理後の搬送性に優れる点で好ましいのである。

【0011】更に、裏面の端から1～50mmまでの端部の少なくとも一方に、軽度の粗面化処理が施されているのが好ましい。この態様の平版印刷版原版は、裏面の端部の少なくとも一方に、所定の幅の粗面化処理された領域を有する。この態様の平版印刷版原版が搬送ベルトや搬送ローラにより搬送される際には、裏面の粗面化処理された領域と粗面化処理されていない領域とに相互に異なる摩擦力が作用する。平版印刷版原版の裏面の端部に大きく摩擦力が作用することによって、搬送時のスリップや蛇行を効果的に防止することができる。

【0012】画像記録層を除去した後の板圧延方向に垂直な方向の熱膨張率が、 $1.0 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-5}$ であり、板圧延方向の熱膨張率の80～98%であって、縦横の長さがいずれも500～1000mmである長方形のカットシートとした後、80～270℃で加熱処理をし、更に放冷して定盤上に置いた場合に、4辺のそれぞれにおいて、浮き上がり部の最大高さが3mm以下、浮き上がり部の数が4個以下、浮き上がり部の高さの合計が5mm以下となるのが好ましい。この態様の平版印刷版原版は、熱現像処理、バーニング処理等の加熱処理が行われた場合に、加熱による変形がなく、平版印刷版としたときにシワ等の歪みが発生しにくい。これにより、搬送性を損なわず、また、印刷機の版胴に取り付ける際にも、フィットネス性不良等の不具合が発生しな

い。

【0013】画像記録層を除去した後のエリクセン値が2~10であるのが好ましい。これにより、両端を折り曲げて印刷機の版胴に取り付ける際に、装着不良を起こさない。また、更に、この態様の平版印刷版原版は、スリッタによる裁断加工、ギロチンカッターによる束裁断加工、ダイセットによるパンチ穴等の打ち抜き加工、カッターによる切断加工等の加工を行った場合に、加工不良が発生しない。

【0014】特に、前記アルミニウム支持体が、表面に凹状ピットを有しており、該凹状ピットの平均開口径が0.6μm以下であり、かつ、該凹状ピットの開口径に対する深さの比の平均が0.15以上、かつ、1.0以下であるのがより好ましい。スリッタ、カッター等による切断加工を行った後の平版印刷版原版においては、エッジ部（切断端部）の近傍において画像記録層のはく離が生じている場合がある。また、切断時にはエッジ部の近傍の画像記録層のはく離が生じていなくても、印刷中に生じる場合もある。本発明の平版印刷版原版に用いられるアルミニウム支持体が表面に凹状ピットを有しており、該凹状ピットの平均開口径および開口径に対する深さの比の平均が上記範囲にあると、画像記録層と支持体との密着性が極めて優れたものとなり、上述したエッジ部の近傍の画像記録層のはく離が生じない。凹状ピットの平均開口径は、0.3μm以下であるのがより好ましく、また、0.1μm以上であるのが好ましい。凹状ピットの開口径に対する深さの比の平均は、0.2以上であるのがより好ましく、また、0.5以下であるのがより好ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【アルミニウム支持体】

＜アルミニウム板（圧延アルミ）＞本発明の平版印刷版原版には、アルミニウム合金が用いられる。アルミニウム合金は、特に限定されないが、例えば、Fe含有量が0.2~1質量%、Si含有量が0.05~0.2質量%、Cu含有量が0.006~0.4質量%、Mg含有量が0.03質量%以下、Ti含有量が0.04質量%以下であり、残部がAlと不可避不純物とからなるアルミニウム合金が好適に用いられる。以下、このアルミニウム合金について説明する。

【0016】Feは、新地金においても0.1~0.2質量%前後含有される元素で、アルミニウム中に固溶する量は少なく、ほとんどが金属間化合物として残存する。Feは、アルミニウム合金の機械的強度を高める作用があるが、1質量%より多いと圧延途中に割れが発生しやすくなる。また、Fe含有量が多すぎると、必要以上の高強度となり、平版印刷版として印刷機の版胴に取り付ける際に、フィットネス性が劣り、印刷中に版切れ

を起こしやすくなる。また、Fe含有量が少なすぎると、機械的強度が低すぎて、平版印刷版を印刷機の版胴に取り付ける際に、版切れを起こしやすくなる。また、高速で大部数の印刷を行う際にも、同様に版切れを起こしやすくなる。金属間化合物としては、Al₃Fe、Al₆Fe、AlFeSi系化合物、AlFeSiMn系化合物等が代表的である。上記アルミニウム合金においては、Fe含有量は、0.2質量%以上とし、かつ、1質量%以下とする。

【0017】Siは、新地金においても0.03~0.1質量%前後含有される元素で、スクラップAlの中にも多く含有される。Siは、アルミニウム中に固溶した状態で、または、金属間化合物もしくは単独の析出物として存在する。また、アルミニウム支持体の製造過程で加熱されると、固溶していたSiが単体Siとして析出することがある。本発明者らの知見によれば、単体Siが過剰の場合、耐苛酷インキ汚れ性が低下する。ここで、「苛酷インキ汚れ」とは、印刷を何度も中断しつつ行った場合に、平版印刷版の非画像部表面部分にインキが付着しやすくなった結果、印刷された紙等に表れる点状または円環状の汚れをいう。また、Si含有量は、アルミニウム板の電気化学的粗面化性に影響を及ぼす。金属間化合物としては、AlFeSi系化合物、AlFeSiMn系化合物、Mg₂Si等が代表的である。上記アルミニウム合金においては、Si含有量は、0.05質量%以上とし、かつ、0.2質量%以下とする。

【0018】Cuは、新地金の中に極微量含有される元素である。Cuは、比較的アルミニウム中に固溶しやすい。Cuは、アルミニウム板の電気化学的粗面化性に大きく影響を及ぼす。上記アルミニウム合金においては、Cu含有量は、0.006質量%以上とし、かつ、0.4質量%以下とする。

【0019】また、上記アルミニウム合金は、任意成分として、Mgおよび/またはTiを含有することができる。

【0020】Mgは、新地金の中に極微量含有され、また、JIS2000系材料、同3000系材料、同5000系材料および同7000系材料のスクラップに多く含有される元素である。Mgを添加することにより、アルミニウム板の耐熱軟化性および機械的強度を向上させることができる。Mgは、比較的アルミニウム中に固溶しやすく、Siと金属間化合物を形成することも知られている。上記アルミニウム合金においては、Mgは任意成分であり、Mg含有量は、0.03質量%以下である。Mg含有量は、0.001質量%以上であるのが好ましい。

【0021】Tiは、通常、結晶微細化材として、0.01~0.04質量%添加される元素である。Tiは、主として、Alとの金属間化合物またはTiB₂として添加される。Tiが過剰に含有されると、アルミニウム

板の電気化学的粗面化性に影響を及ぼすことがある。上記アルミニウム合金においては、Tiは任意成分であり、Ti含有量は、0.04質量%以下である。Ti含有量は、0.001質量%以上であるのが好ましい。

【0022】アルミニウム板の残部は、Alと不可避不純物からなる。不可避不純物の大部分は、Al地金中に含有される。不可避不純物は、例えば、Al純度99.7%の地金に含有されるものであれば、後述する上記アルミニウム合金を用いる効果を損なわない。不可避不純物については、例えば、L. F. Mondolfo著「Aluminum Alloys: Structure and properties」(1976年)等に記載されている量の不純物が含有されていてもよい。上記アルミニウム合金に含有される不可避不純物としては、例えば、Mn、Zn、Cr、Bが挙げられる。

【0023】Mnは、新地金の中に極微量含有される元素である。Mnは、比較的アルミニウム中に固溶しやすく、Al、Fe、Si等と金属間化合物を形成する。Mnは、アルミニウム板の機械的強度を向上させるとともに、アルミニウム板の電気化学的粗面化性に影響を及ぼす。

【0024】Znは、新地金の中に極微量含有される元素である。Znは、比較的アルミニウム中に固溶しやすい。Znは、アルミニウム板の電気化学的粗面化性に影響を及ぼす。

【0025】Crは、新地金の中に極微量含有されることがある。

【0026】Bは、結晶微細化材として、Tiとともに添加されることがある。Bは、0.04質量%以下の範囲で含有されてもよい。

【0027】上述したような、Al、Fe、SiおよびCuを必須の合金成分とするアルミニウム合金を用いる場合に得られる効果を以下に説明する。平版印刷版は、印刷機の版胴に取り付けられる際にその両端を折り曲げられ、折り曲げられた部分のそれぞれは、印刷機版胴のくわえ部、くわえ尻部と呼ばれる2箇所のクランプに、平版印刷版を版胴に密着させるように張力を加えたうえで固定され、印刷に供される。ここで、平版印刷版の両端部の2箇所の折り曲げられた部分においては、折り曲げに対する反力のため、版胴から浮き上がりやすくなる傾向があり、その状態で版胴がブランケットに繰り返し押し付けられると、浮き上がり部分が繰り返し曲げられるため、疲労破断(版切れ)が起こりやすいという不具合がある。このような不具合に対し、平版印刷版原版に用いられるアルミニウム板の組成を上述したような特定の範囲にすると、耐版切れ性が向上する。

【0028】アルミニウム合金を板材とするには、例えば、下記の方法を採用することができる。まず、所望の元素を含有するアルミニウム溶湯を調製する。ついで、このアルミニウム溶湯を清浄化処理して、溶湯中に混入

している水素等の不要ガスや、固形の不純物を除去する。不要ガスを除去する清浄化処理としては、例えば、フラックス処理;アルゴンガス、塩素ガス等を使った脱ガス処理が挙げられる。また、固形の不純物を除去する清浄化処理としては、例えば、セラミックチューブフィルタ、セラミックフォームフィルタ等のいわゆるリジッドメディアフィルタや、アルミナフレック、アルミナボール等をろ材とするフィルタや、グラスクロスフィルタ等を使ったフィルタリング処理が挙げられる。また、脱ガス処理とフィルタリング処理とを組み合わせた清浄化処理を行うこともできる。

【0029】これらの清浄化処理は、溶湯中の非金属介在物、酸化物等の異物による欠陥や、溶湯に溶け込んだガスによる欠陥を防ぐため、実施されるのが好ましい。溶湯のフィルタリング処理としては、例えば、特開平6-57342号公報、特開平3-162530号公報、特開平5-140659号公報、特開平4-231425号公報、特開平4-276031号公報、特開平5-311261号公報および特開平6-136466号公報に記載されている方法を用いることができる。また、溶湯の脱ガス処理としては、例えば、特開平5-51659号公報、特開平5-51660号公報、特開平5-49148号公報および特開平7-40017号公報に記載されている方法を用いることができる。

【0030】ついで、アルミニウム合金溶湯を、DC鋳造法に代表される固定鋳型を用いる鋳造法、および、連続鋳造法に代表される駆動鋳型を用いる鋳造法のいずれかにより鋳造する。DC鋳造法を用いる場合には、1~300℃/秒の範囲の冷却速度で凝固される。冷却速度が1℃/秒未満であると、粗大な金属間化合物が多数形成される場合があるので好ましくない。連続鋳造法としては、双ロール法および3C法に代表される冷却ロールを用いる方法と、双ベルト法およびアルスイスキャスターII型に代表される冷却ベルトまたは冷却ブロックを用いる方法とが工業的に行われている。連続鋳造法を用いる場合には、100~1000℃/秒の範囲の冷却速度で凝固される。一般的に連続鋳造法は、DC鋳造法に比べて冷却速度が速いため、アルミニウムマトリックスに対する合金成分の固溶度を高くできるという特徴がある。連続鋳造法に関しては、例えば、特開平3-79798号公報、特開平5-201166号公報、特開平5-156414号公報、特開平6-262203号公報、特開平6-122949号公報、特開平6-210406号公報および特開平6-262308号公報に記載されている方法を用いることができる。

【0031】DC鋳造法の場合、板厚300~800mmの鋳塊が製造されるので、常法に従い、面削により表層の1~30mm、好ましくは1~10mmが切削される。その後、必要に応じて、均熱化処理が行われる。均熱化処理を行う場合、金属間化合物が粗大化しないよう

に、450～620℃で1～48時間の熱処理を行う。1時間未満の場合は、均熱化処理の効果が不十分となることがある。金属間化合物の安定化の必要がない場合、均熱化処理は省略することができる。

【0032】その後、熱間圧延、冷間圧延を行ってアルミニウム合金板の圧延板とする。熱間圧延の開始温度は350～500℃が適当である。冷間圧延の前もしくは後、またはその途中において、中間焼鈍処理を行ってもよい。その条件は、バッチ式焼鈍炉を用いて280～600℃で2～20時間、好ましくは350～500℃で2～10時間加熱するか、連続焼鈍炉を用いて400～600℃で6分以下、好ましくは450～550℃で2分以下加熱するかである。連続焼鈍炉を用いて10℃/秒以上の昇温速度で加熱して、結晶組織を細かくすることもできる。熱間圧延終了時点で、結晶組織が微細であれば、中間焼鈍は省略してもよい。冷間圧延に関しては、例えば、特開平6-210308号公報に記載されている方法を用いることができる。

【0033】所定の厚さ、例えば、0.1～0.5mmに仕上げられたアルミニウム板は、更にローラレベラ、テンションレベラ等の矯正装置によって平面性を改善してもよい。また、所定の板幅に加工するため、スリットラインを通すことも通常行われる。

【0034】連続鋳造の場合、例えば、双ロール法等の冷却ロールを用いる方法によれば、板厚1～10mmの鋳造板を直接連続鋳造圧延することができ、熱間圧延の工程を省略することができるという利点がある。また、双ベルト法等の冷却ベルトを用いる方法によれば、板厚10～50mmの鋳造板を鋳造することができ、一般的に、鋳造直後に熱間圧延ロールを用いて連続的に圧延することにより、板厚1～10mmの連続鋳造圧延板が得られる。これらの方法により得られた連続鋳造圧延板は、DC鋳造の場合において述べたように、冷間圧延、中間焼鈍、平面性改善、スリット等の工程を経て、所定の厚さ、例えば、板厚0.1～0.7mmに仕上げられる。連続鋳造法を用いた場合の中間焼鈍および冷間圧延の条件については、例えば、特開平6-220593号公報、特開平6-210308号公報、特開平7-54111号公報および特開平8-92709号公報に記載されている方法を用いることができる。

【0035】以上のようにして得られたアルミニウム板は、アルミニウム板の表面から深さ50μmまでの領域に位置する結晶粒が、板圧延方向に垂直な方向の幅（以下、単に「幅」ともいう。）が平均20μm以上であるのが好ましく、また、平均200μm以下であるのが好ましい。熱間圧延後に連続焼鈍炉による焼鈍を行う方法や、熱間圧延後に冷間圧延を1回以上行ってから連続焼鈍炉による焼鈍を行う方法により、結晶粒を上述したように調整することができる。アルミニウム板の所定の深さ領域に存在する結晶粒の大きさを所定値以下とする

と、単位面積あたりにより多くの結晶粒が存在することになる。アルミニウム板の金属組織は結晶粒とその境界である結晶粒界から成り立っているから、より多くの結晶粒が存在するということは、より多くの結晶粒と結晶粒界が存在することを意味する。そして、より多くの結晶粒と結晶粒界が存在すると、繰り返し曲げで生じる微小なクラックの伝播が進みにくくなり、従来問題であった平版印刷版の疲労破断が起こりにくくなるのである。特に、微小なクラックは、板の表層付近で発生しやすいので、表面から深さ50μmまでの領域に位置する結晶粒が重要となる。また、アルミニウム板の表面から深さ50μmまでの領域に位置する結晶粒の幅が上記範囲であると、表面処理工程、特にアルカリエッチング処理において結晶方位差に起因する外観不良が発生しにくいので、平版印刷版原版の外観が好ましくなる。

【0036】結晶粒の確認方法としては、一般的なマクロエッチングによる方法を用いることができるが、本発明の平版印刷版原版は、少なくともその片面に粗面化処理や画像記録層塗布が行われており、また、画像記録層塗布が行われていない側の面にも、例えば、現像時のA！溶出抑制のための保護層が塗布されていたりするので、単純なマクロエッチングでは結晶粒を確認しにくい場合がある。そのため、一旦、機械的研磨または電気化学的研磨で表面に略鏡面仕上げを施し、そのうえで、所定のエッチング液を用いてエッチングを行い結晶粒を観察しやすくした後に、観察することが適当である。ここで、機械的研磨の方法としては、例えば、研磨紙を用いる方法、研磨剤とパフを用いる方法が挙げられる。電気化学的研磨の方法としては、例えば、硫酸、リン酸等の中で直流電解研磨する方法が挙げられる。結晶粒を観察するためのエッチング液としては、フッ化水素酸の水溶液、複数の酸を混ぜた水溶液等が使用できる。結晶粒の観察は、以上のような、研磨とエッチングを行ったサンプルを偏光フィルタを用いた光学顕微鏡を用いて写真撮影を行う方法による。この写真を用いて結晶粒の幅と長さを測定し、平均値および最大値を求めることができる。

【0037】また、アルミニウム板は、板圧延方向の長さが1.5mである長方形のカットシートとして定盤上に置いた場合に、板圧延方向に平行な辺のそれぞれにおいて、浮き上がり部の最大高さが2.0mm以下、浮き上がり部の数が5個以下、浮き上がり部の高さの合計が4.0mm以下となるのが好ましい。なお、カットシートの角が浮き上がっている場合には、これも浮き上がり部の数に含める。また、アルミニウム板の内側においても、浮き上がり部の最大高さが2.0mm以下、浮き上がり部の数が5個以下、浮き上がり部の高さの合計が4.0mm以下となるのが好ましい。アルミニウム板の浮き上がり部の高さおよび数の具体的な測定方法を図1に示す。図1は、本発明に好適に用いられるアルミニウ

ム板の浮き上がり部の測定方法を示す板圧延方向に垂直な方向から見た側面図である。アルミニウム板1を切断して板圧延方向の長さが1.5mである長方形のカットシートとして定盤2上に置き、板圧延方向に垂直な辺のそれぞれから0.25mづつ内側に入った位置に、カットシートの全幅以上を覆うおもし3を置いてカールを押さえ込み、内側の長さ1mについて、板圧延方向に平行な2辺およびアルミニウム板の内側の浮き上がり部4を正確に測定することができる状態にした上で、浮き上がり部4の高さおよび数を測定する。アルミニウム板の浮き上がり部の最大高さ、数および高さの合計が、上述した範囲にあると、本発明の平版印刷版原版の浮き上がり部の最大高さ、数および高さの合計が、所定の範囲となりやすい。

【0038】また、アルミニウム板は、断面形状が以下のものであるのが好ましい。アルミニウム板の断面形状が以下のものであると、アルミニウム板の浮き上がり部の最大高さ、数および高さの合計が、上記範囲となりやすく、ひいては本発明の平版印刷版原版の浮き上がり部の最大高さ、数および高さの合計が、所定の範囲となりやすい。通常、アルミニウム板は、コイルとして巻かれた状態で所定期間保管される。板断面において、板の端部、即ち、耳部の厚みが厚すぎると、数千mにわたってコイル状に巻かれて保管されている間に、厚い部分が塑性変形を起こし、耳歪みと称される端部の歪みが発生する。同様に、板の内側の厚みが厚すぎると、塑性変形を起こし、腹歪みと称される内側の歪みが発生する。

【0039】腹歪みの発生は耳歪みに比べて発生しにくい傾向にあるため、本発明においては、耳歪みの発生防止を優先し、板の内側の板厚を板の端部よりやや厚く仕上げるのが好ましい。具体的には、板の平均板厚に対する耳部の板厚を一定以下にするため、以下のように定義されるa値を1.0以下にすることが好ましい。また、板の内側の板厚を平均板厚に対して厚くしすぎないため、以下のように定義されるpc値を2.0%以下にするのが好ましい。上述した冷間圧延工程において、冷間圧延ロールのたわみ形状を調整することで、a値およびpc値を所望の値に調整することができる。

$$a = h / c$$

$$pc = c / tc \times 100 (\%)$$

h：耳部板厚と最小板厚との差

c：中央部最大板厚と最小板厚との差

tc：中央部最大板厚

本発明に好適に用いられるアルミニウム板の断面形状を示す板圧延方向から見た断面図を図2に示す。

【0040】本発明に用いられるアルミニウム支持体は、上記アルミニウム板に粗面化処理を施して得られるが、このアルミニウム支持体の製造工程には、粗面化処理以外の各種の工程が含まれていてもよい。以下、アルミニウム板に施される各種の表面処理について説明す

る。

【0041】＜粗面化処理（砂目立て処理）＞上記アルミニウム板は、好ましい形状に砂目立て処理される。砂目立て処理方法は、特開昭56-28893号公報に開示されているような機械的砂目立て、化学的エッチング、電解グレイン等がある。更に、塩酸電解液中または硝酸電解液中で電気化学的に砂目立てする電気化学的砂目立て法（電気化学的粗面化処理、電解粗面化処理）や、アルミニウム表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤーブラシグレイン法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立てするボールグレイン法、ナイロンブラシと研磨剤で表面を砂目立てするブラシグレイン法等の機械的砂目立て法（機械的粗面化処理）を用いることができる。これらの砂目立て法は、単独でまたは組み合わせて用いることができる。例えば、ナイロンブラシと研磨剤とによる機械的粗面化処理と、塩酸電解液または硝酸電解液による電解粗面化処理との組み合わせや、複数の電解粗面化処理の組み合わせが挙げられる。

【0042】ブラシグレイン法の場合、研磨剤として使用される粒子の平均粒径、最大粒径、使用するブラシの毛径、密度、押し込み圧力等の条件を適宜選択することによって、アルミニウム支持体表面の長い波長成分（大波）の凹部の平均深さを制御することができる。ブラシグレイン法により得られる凹部は、平均波長が2～30μmであるのが好ましく、平均深さが0.3～1μmであるのが好ましい。

【0043】電気化学的粗面化方法としては、塩酸電解液中または硝酸電解液中で化学的に砂目立てする電気化学的方法が好ましい。好ましい電流密度は、陽極時電流量50～400C/dm²である。更に具体的には、例えば、0.1～50質量%の塩酸または硝酸を含む電解液中で、温度20～100℃、時間1秒～30分、電流密度100～400C/dm²の条件で直流または交流を用いて行われる。電解粗面化処理によれば、表面に微細な凹凸を付与することが容易であるため、画像記録層と支持体との密着性を高くすることができる。

【0044】機械的粗面化処理の後の電解粗面化処理により、平均直径約0.05～2.0μm、平均深さ0.01～0.4μmのクレーター状またはハニカム状のピットをアルミニウム板の表面に90～100%の面積率で生成することができる。設けられたピットは、印刷版の非画像部の汚れにくさおよび耐刷性を向上する作用を有する。電解粗面化処理では、十分なピットを表面に設けるために必要なだけの電気量、即ち、電流と電流を流した時間との積が、重要な条件となる。より少ない電気量で十分なピットを形成できることは、省エネの観点からも望ましい。粗面化処理後の表面粗さは、JIS B 0601-1994に準拠してカットオフ値0.8mm、評価長さ3.0mmで測定した算術平均粗さ(R_a)が、0.2～0.6μmであるのが好ましい。

【0045】本発明においては、アルミニウム板は、電解粗面化処理を含む粗面化処理を施されるのが好ましいが、電解粗面化処理のみを施してもよく、電解粗面化処理と、機械的粗面化処理または化学的粗面化処理とを組み合わせる施してもよい。中でも、電解粗面化処理と機械的粗面化処理とを組み合わせるのがより好ましく、特に、機械的粗面化処理の後に、電解粗面化処理を施されるのが好ましい。電解粗面化処理には、電解液として硝酸や塩酸を用いることができるが、電解粗面化処理を機械的粗面化処理と組み合わせない場合は、特に塩酸を用いるのが、大きなうねり状の凹凸を設けるときに好ましい。また、機械的粗面化処理の後に、硝酸を用いた電解粗面化処理を施し、更に、塩酸を用いた電解粗面化処理を施すのも好ましい。このような粗面化処理において各粗面化処理の条件を調整することにより、表面の凹状ピットの平均開口径が $0.6\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、凹状ピットの開口径に対する深さの比の平均が $0.15\sim 1.0$ であるアルミニウム支持体を得ることができる。

【0046】＜アルカリエッチング処理＞このように砂目立て処理されたアルミニウム板は、印刷時の耐汚れ性を向上させるなどのため、粗面化処理後に水洗を行った後、アルカリにより化学的にエッチングされるのが好ましい。本発明において好適に用いられるアルカリ剤は、特に限定されないが、例えば、カセイソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウムが挙げられる。アルカリエッチング処理の条件は、Alの溶解量が $0.05\sim 5.0\text{g}/\text{m}^2$ となるような条件で行うのが好ましく、特に、電解粗面化処理の後に行う場合は、Alの溶解量が $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 以下となるような条件で行うのが好ましい。また、他の条件も、特に限定されないが、アルカリの濃度は $1\sim 50$ 質量%であるのが好ましく、 $5\sim 30$ 質量%であるのがより好ましく、また、アルカリの温度は $20\sim 100^\circ\text{C}$ であるのが好ましく、 $30\sim 50^\circ\text{C}$ であるのがより好ましい。アルカリエッチング処理は、1種の方法に限らず、複数の工程を組み合わせることができる。

【0047】アルカリエッチング処理は、1段階の処理に限られない。例えば、機械的粗面化処理を施した後に、アルカリエッチング処理を行い、引き続きデスマット処理（後述するデスマット除去のための酸洗い）を行い、更に電解粗面化処理を施した後に、再びアルカリエッチング処理を行い、引き続きデスマット処理を行うなど、アルカリエッチング処理およびデスマット処理は、いずれも複数回組み合わせることができる。

【0048】このアルカリエッチングにより中波構造を構成するピットの径をある程度好ましい範囲に制御すると同時に、ピットの内部に微細な凹凸からなる小波構造を形成することができる。微細な凹凸は、不定形であり、その円相当径（面積円相当径）は、 $0.01\sim 0.50$

$2\mu\text{m}$ である。

【0049】アルカリエッチング処理を行った後、表面に残留する汚れ（スマット）を除去するために酸洗い（デスマット処理）が行われるのが好ましい。用いられる酸としては、例えば、硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸が挙げられる。特に、電解粗面化処理後のデスマット除去処理方法としては、好ましくは特開昭53-12739号公報に記載されているような $50\sim 90^\circ\text{C}$ の温度の $15\sim 65$ 質量%の硫酸と接触させる方法が挙げられる。

【0050】＜陽極酸化処理＞以上のように処理されたアルミニウム板には、更に、アルミニウム板の表面の耐摩耗性を高めるために、陽極酸化処理が施されるのが好ましい。この際、陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアは、画像記録層との密着性を向上させる効果がある一方、マイクロポアの径が大きすぎると感度低下を生じさせる場合があるため、適度な大きさのマイクロポアが必要である。陽極酸化処理はこの分野で従来行われている方法で行うことができる。

【0051】陽極酸化処理に使用される電解質は、多孔質酸化皮膜を形成することができるものであれば、いかなるものでもよい。一般には、硫酸、リン酸、シュウ酸、クロム酸、またはこれらの混合物が用いられる。具体的には、硫酸を主成分とし、必要に応じて、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等の組み合わせた水溶液の中で、アルミニウム板に直流または交流を流すことで、アルミニウム板の表面に陽極酸化皮膜を形成することができる。

【0052】この際、少なくともAl合金板、電極、水道水、地下水等に通常含まれる成分が電解液中に含まれていても構わない。更には、第2、第3の成分が添加されていても構わない。ここでいう第2、第3の成分としては、例えば、Na、K、Mg、Li、Ca、Ti、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn等の金属のイオン；アンモニウムイオン等の陽イオン；硝酸イオン、炭酸イオン、塩化物イオン、リン酸イオン、フッ化物イオン、亜硫酸イオン、チタン酸イオン、ケイ酸イオン、ホウ酸イオン等の陰イオンが挙げられ、 $0\sim 10000\text{ppm}$ 程度の濃度で含まれていてもよい。

【0053】陽極酸化処理の条件は、使用される電解液によって種々変化するので一概に決定され得ない。例えば、電解質の濃度は、電解質の種類等によって適宜決められる。一般的には電解液濃度 $1\sim 15$ 質量%、液温 $5\sim 70^\circ\text{C}$ 、電流密度 $1\sim 60\text{A}/\text{dm}^2$ 、電圧 $1\sim 200\text{V}$ 、電解時間 $10\sim 300$ 秒であるのが適当である。

【0054】本発明においては、陽極酸化皮膜の量は $1\sim 5\text{g}/\text{m}^2$ であるのが好ましい。 $1\text{g}/\text{m}^2$ 未満であると版に傷が入りやすくなり、一方、 $5\text{g}/\text{m}^2$ を超えると製造に多大な電力が必要となり、経済的に不利となる。陽極酸化皮膜の量は、 $1.5\sim 4\text{g}/\text{m}^2$ であるの

がより好ましい。

【0055】＜親水化処理＞上記のように処理して得られる陽極酸化皮膜が形成されたアルミニウム支持体を、必要に応じて、親水化処理を行ってもよい。親水化処理としては、従来公知の方法、例えば、アルカリ金属ケイ酸塩処理を用いることができる。アルカリ金属ケイ酸塩処理は、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液に、アルミニウム支持体を浸せきさせることにより行われる。処理条件は、特に限定されないが、例えば、濃度0.01～5.0質量%の水溶液を用いて、温度5～40℃で、1～60秒間浸せきさせ、その後、流水により洗浄する。より好ましい浸せき処理温度は10～40℃であり、より好ましい浸せき時間は2～20秒間である。

【0056】本発明に用いられるアルカリ金属ケイ酸塩は、例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウムが挙げられる。アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等を適量含有してもよい。また、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液は、アルカリ土類金属塩または4族（第IVA族）金属塩を含有してもよい。アルカリ土類金属塩としては、例えば、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウム等の硝酸塩；硫酸塩；塩酸塩；リン酸塩；酢酸塩；シュウ酸塩；ホウ酸塩が挙げられる。4族（第IVA族）金属塩としては、例えば、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムが挙げられる。これらのアルカリ土類金属塩および4族（第IVA族）金属塩は、単独でまたは2種以上組み合わせ

て用いられる。

【0057】アルカリ金属ケイ酸塩処理によって吸着するSi量は蛍光X線分析装置により測定され、その吸着量は約1.0～15.0mg/m²であるのが好ましい。このアルカリ金属ケイ酸塩処理により、アルミニウム支持体表面のアルカリ現像液に対する耐溶解性向上効果が得られ、アルミニウム成分の現像液中への溶出が抑制されて、現像液の疲労に起因する現像カスの発生を低減することができる。

【0058】〔平版印刷版原版〕平版印刷版用支持体を平版印刷版原版とするには、例えば、表面に感光剤を塗布し乾燥させるなどして、以下に例示する感光層、感熱層等の画像記録層を形成させればよい。

【0059】なお、本発明においては、感光層等の画像記録層を形成させた後、板のカール（巻癖）を矯正して平版印刷版原版とするのが好ましい。カールを矯正する方法としては、例えば、画像記録層にひび割れが発生しない程度の張力を付加し、ローラーレベラにおいて矯正ロールに転接させるなどのカール除去装置を用いる方法が挙げられる。板のカールを矯正すると、残留応力が解

放されるので、本発明の平版印刷版原版の浮き上がり部の最大高さ、数および高さの合計が、所定の範囲となりやすい。

【0060】感光剤は、特に限定されるものではなく、通常感光性平版印刷版原版に用いられるものを使用することができる。そして、得られた平版印刷版原版に、リスフィルムを用いて画像を焼き付け、更に、現像処理およびガム引き処理を行うことで、印刷機に取り付け可能な平版印刷版とすることができる。また、例えば、高感度な感光層を設けると、レーザを使って画像を直接焼き付けることもできる。

【0061】感光剤としては、露光の前後で現像液に対する溶解性または膨潤性が変化するものであればいずれでも差し支えない。代表的なものを列記する。

【0062】(A) o-キノンジアジド化合物からなる感光層

ポジ型感光性化合物としては、o-ナフトキノンジアジド化合物で代表されるo-キノンジアジド化合物が挙げられる。o-ナフトキノンジアジド化合物としては、特公昭43-28403号公報に記載されている1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステルが好ましい。米国特許第3,046,120号明細書および米国特許第3,188,210号明細書に記載されている1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好ましい。その他公知のo-ナフトキノンジアジド化合物も使用可能である。

【0063】特に好ましいo-ナフトキノンジアジド化合物は、分子量が1,000以下のポリヒドロキシ化合物と1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロライドとの反応で得られた化合物である。ポリヒドロキシ化合物のヒドロキシル基1当量に対し、1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロライドを0.2～1.2当量の割合で、特に0.3～1.0当量の割合で反応させるのが好ましい。1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロライドとしては、1,2-ジアゾナフトキノン-5-スルホン酸クロライドが好ましいが、1,2-ジアゾナフトキノン-4-スルホン酸クロライドも使用可能である。

【0064】o-ナフトキノンジアジド化合物は、1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロライドの置換基の位置および導入量の種々異なるものの混合物になるが、ヒドロキシル基がすべて1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸エステルに転換されたものが混合物に占める割合（完全にエステル化されたものの含有率）が、5モル%以上であることが好ましく、20～90モル%であるのがより好ましく、20～99モル%であるのが特に好ましい。

【0065】また、o-ナフトキノンジアジド化合物を用いずに、ポジ型に作用する感光性化合物として、例え

10

20

30

40

50

ば、特公昭56-2696号公報に記載されている α -ニトロカルピノールエステル基を有するポリマーも使用可能である。更に、光分解により酸を発生する化合物と、酸により解離する $-C-O-C-$ 基または $-C-O-Si-$ 基を有する化合物との組み合わせ系も使用可能である。例えば、光分解により酸を発生する化合物と、アセタールまたは O 、 N -アセタール化合物との組み合わせ（特開昭48-89003号公報）、オルトエステルまたはアミドアセタール化合物との組み合わせ（特開昭51-120714号公報）、主鎖にアセタールまたはケタール基を有するポリマーとの組み合わせ（特開昭53-133429号公報）、エノールエーテル化合物との組み合わせ（特開昭55-12995号公報）、 N -アシルイミノ炭素化合物との組み合わせ（特開昭55-126236号公報）、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組み合わせ（特開昭56-17345号公報）、シリルエステル化合物との組み合わせ（特開昭60-10247号公報）およびシリルエーテル化合物との組み合わせ（特開昭60-37549号公報、特開昭60-121446号公報）等が挙げられる。

【0066】感光層の感光性組成物中に占めるポジ型感光性化合物（前記のような組み合わせ系も含む）の割合は、10～50質量%であるのが好ましく、15～40質量%であるのがより好ましい。

【0067】 α -キノンジアジド化合物は単独でも感光層を構成しうるが、結合剤（バインダ）としてのアルカリ水に可溶な樹脂とともに使用することが好ましい。アルカリ水に可溶な樹脂としては、ノボラック樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、 m -クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂、 p -クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂、 m - p -混合クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール混合（ m -、 p -、 m - p -混合のいずれでもよい）-ホルムアルデヒド樹脂等のクレゾール-ホルムアルデヒド樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン、特開昭51-34711号公報に開示されているようなフェノール性ヒドロキシル基を含有するアクリル系樹脂、特開平2-866号公報に記載されているスルホンアミド基を有するアクリル系樹脂や、ウレタン系樹脂等が挙げられる。アルカリ水に可溶な樹脂は、重量平均分子量が500～20,000で、数平均分子量が200～60,000のものが好ましい。

【0068】アルカリ水に可溶な樹脂は、全感光性組成物の70質量%以下となるように含有される。更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、 t -ブチルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂、 o -クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂のような炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの重縮合で得られる樹脂を

併用することは画像の感脂性を向上させる上で好ましい。

【0069】感光性組成物には、感度を高めるために環状酸無水物、露光後直ちに可視像を得るための焼出し剤、画像着色剤としての染料やその他の充填材等を含有させることができる。環状酸無水物は、米国特許第4,115,128号明細書に記載されているように無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシ Δ^4 -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸等が使用される。環状酸無水物は、全感光性組成物の質量に対して1～15質量%含有させることによって、感度を最大3倍程度に高めることができる。露光後直ちに可視像を得るための焼出し剤としては、露光によって酸を放出する感光性化合物と塩を形成しうる有機染料との組み合わせを代表として挙げるができる。

【0070】具体的には、特開昭50-36209号公報、特開昭53-8128号公報に記載されている α -ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンと塩形成性有機染料の組み合わせや、特開昭53-36233号公報、特開昭54-74728号公報、特開昭60-3626号公報、特開昭61-143748号公報、特開昭61-151644号公報および特開昭63-58440号公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料との組み合わせを挙げることができる。画像の着色剤としては、前記の塩形成性有機染料以外の他の染料も使用可能である。塩形成性有機染料を含めて好適な染料は、油溶性染料や塩基染料である。

【0071】具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上はすべて、オリエント化学工業社製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、ローダミンB（CI45170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等を挙げることができる。特開昭62-293247号公報に記載されている染料が特に好ましい。

【0072】感光性組成物は、前記諸成分を溶解する溶媒に溶解させて平版印刷版用支持体に塗布される。溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、トルエン、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチ

ル、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、水、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフルフリルアルコール、アセトン、ジアセトンアルコール、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル等が挙げられる。これらは混合して使用することもできる。

【0073】溶液に占める前記成分（固形分）は2～50質量%である。塗布量は用途により異なるが、一般的に固形分として0.5～3.0g/m²が好ましい。塗布量が少なくなるにつれて感光性は増大するが、感光膜の物性が低下する。

【0074】感光性組成物には、塗布性をよくするために界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を含有させる。界面活性剤の含有量は、全感光性組成物の0.01～1質量%であるのが好ましく、0.05～0.5質量%であるのがより好ましい。

【0075】(B) ジアゾ樹脂とバインダとからなる感光層

ネガ作用型感光性ジアゾ化合物としては、米国特許第2,063,631号明細書および米国特許第2,667,415号明細書に開示されているジアゾニウム塩とアルドールやアセタールのような反応性カルボニル基を有する有機縮合剤との反応生成物であるジフェニルアミン-p-ジアゾニウム塩とホルムアルデヒドとの縮合生成物（いわゆる感光性ジアゾ樹脂）が好適に用いられる。

【0076】他の有用な縮合ジアゾ化合物は、特公昭49-480001号公報、特公昭49-45322号公報、特公昭49-45323号公報等に記載されている。この型の感光性ジアゾ化合物は、通常、水溶性無機塩の形で得られるので、水溶液として塗布することができる。また、水溶性ジアゾ化合物を特公昭47-1167号公報に記載されている方法により、1個またはそれ以上のフェノール性ヒドロキシル基、スルホン酸基またはその両者を有する芳香族または脂肪族化合物と反応させ、その生成物である実質的に水不溶性の感光性ジアゾ樹脂を使用することもできる。

【0077】ジアゾ樹脂の含有量は、感光層中に5～50質量%含有されているのがよい。その含有量が少なくなれば感光性は当然増大するが、経時安定性が低下する。最適のジアゾ樹脂の含有量は約8～20質量%である。一方、バインダとしては、種々のポリマーが使用可能であるが、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、アミド基、スルホンアミド基、活性メチレン基、チオアルコール基、エポキシ基等の官能基を有するポリマーが好ましい。

【0078】そのようなポリマーには、具体的には、英国特許第1,350,521号明細書に記載されているシェラック、英国特許第1,460,978号明細書お

よび米国特許第4,123,276号明細書に記載されているようなヒドロキシエチル（メタ）アクリレート単位を主たる繰返単位として含むポリマー、米国特許第3,751,257号明細書に記載されているポリアミド樹脂、英国特許第1,074,392号明細書に記載されているフェノール樹脂、および、例えば、ポリビニルフォルマル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂のようなポリビニルアセタール樹脂、米国特許第3,660,097号明細書に記載されている線状ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコールのフタレート化樹脂、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンから得られるエポキシ樹脂、ポリアミノスチレンやポリアルキルアミノ（メタ）アクリレートのようなアミノ基を有するポリマー、酢酸セルロース、セルロースアルキルエーテル、セルロースアセテートフタレート等のセルロース誘導体が包含される。

【0079】ジアゾ樹脂とバインダとからなる組成物には、更に、英国特許第1,041,463号明細書に記載されているようなpH指示薬、米国特許第3,236,646号明細書に記載されているリン酸、染料等の添加剤を含有させることができる。

【0080】感光層の膜厚は0.1～30μmであるのが好ましく、0.5～10μmであるのがより好ましい。平版印刷版用支持体上に設けられる感光層の量（固形分）は、通常、約0.1～約7g/m²、好ましくは0.5～4g/m²である。

【0081】このようにして得られた平版印刷版原版は、画像露光された後、常法により現像を含む処理を行われ、これにより樹脂画像が形成され、平版印刷版となる。例えば、感光層(A)を有するポジ型感光性平版印刷版原版の場合には、画像露光後、米国特許第4,259,434号明細書および特開平3-90388号公報に記載されているようなアルカリ水溶液で現像することにより露光部分の感光層が除去されて、平版印刷版が得られる。

【0082】また、ジアゾ樹脂とバインダとからなる感光層(B)を有するネガ型感光性平版印刷版原版の場合には、画像露光後、例えば、米国特許第4,186,006号明細書に記載されているような現像液で現像することにより、未露光部分の感光層が除去されて平版印刷版が得られる。また、特開平5-2273号公報または特開平4-219759号公報に記載されたネガ型感光性平版印刷版原版の場合には、該公報に記載されているようにアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液で現像することにより、平版印刷版が得られる。

【0083】また、画像記録層としては、以下の画像記録層A～Eも好適に用いられる。

【0084】＜画像記録層A＞画像記録層Aは、サーマルポジ画像記録層である。例えば、以下の画像記録層A-1～A-3が挙げられる。

10

20

30

40

50

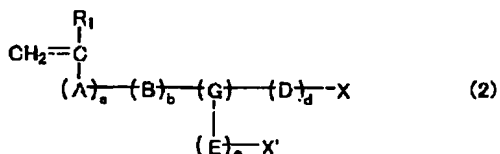
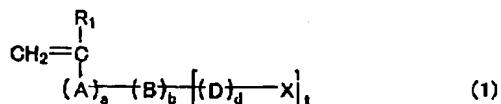
【0085】＜画像記録層A-1＞画像記録層A-1を有する平版印刷版原版は、上記のようにして得られたアルミニウム支持体上に、アルカリ易溶性の中間層および加熱によりアルカリ可溶化する感光層を順次設けてなる。以下、アルカリ易溶性の中間層および加熱によりアルカリ可溶化する感光層について説明する。

【0086】＜中間層＞本発明の平版印刷版原版におけるアルカリ易溶性の中間層は、アルカリ易溶性の層であれば特に限定されないが、酸基を有するモノマーを有する重合体を含有するのが好ましく、酸基を有するモノマーおよびオニウム基を有するモノマーを有する重合体を含有するのがより好ましい。以下、中間層に含有される重合体について詳しく説明する。中間層に含有される重合体は、少なくとも酸基を有するモノマーを重合してなる化合物であり、好ましくは、酸基を有するモノマーおよびオニウム基を有するモノマーを重合してなる化合物である。ここで、酸基としては、酸解離指数（ pK_a ）が7以下の酸基が好ましく、より好ましくは $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-OP(O)_3H_2$ 、 $-CONHSO_2$ 、 $-SO_2NHSO_2$ であり、特に好ましくは $-COOH$ である。また、オニウム基として好ましいものは、周期律表15族（第VB族）または16族（第IVB族）の原子を含有するオニウム基であり、より好ましくは窒素原子、リン原子またはイオウ原子を含有するオニウム基であり、特に好ましくは窒素原子を含有するオニウム基である。

【0087】本発明に用いられる重合体は、好ましくは、主鎖構造がアクリル樹脂やメタクリル樹脂やポリスチレンのようなビニル系ポリマー、ウレタン樹脂、ポリエステルまたはポリアミドであることを特徴とする重合体化合物である。より好ましくは、この重合体の主鎖構造がアクリル樹脂やメタクリル樹脂やポリスチレンのようなビニル系ポリマーであることを特徴とする重合体化合物である。特に好ましくは、酸基を有するモノマーが下記の一般式（1）または一般式（2）で表される化合物であり、オニウム基を有するモノマーが後記の一般式（3）、一般式（4）または一般式（5）で表される化合物であることを特徴とする重合体化合物である。

【0088】

【化1】



【0089】式中、Aは2価の連結基を表す。Bは芳香族基または置換芳香族基を表す。DおよびEはそれぞれ独立して2価の連結基を表す。Gは3価の連結基を表す。XおよびX'はそれぞれ独立して pK_a が7以下の酸基またはそのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩を表す。R₁は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を表す。a、b、dおよびeはそれぞれ独立して0または1を表す。tは1～3の整数である。酸基を有するモノマーの中でより好ましくは、Aは $-COO-$ または $-CONH-$ を表し、Bはフェニレン基または置換フェニレン基を表し、その置換基は水酸基、ハロゲン原子またはアルキル基である。DおよびEはそれぞれ独立してアルキレン基または分子式が $C_nH_{2n+1}O$ 、 $C_nH_{2n+1}S$ または $C_nH_{2n+1}N$ で表される2価の連結基を表す。Gは分子式が C_nH_{2n+1} 、 $C_nH_{2n+1}O$ 、 $C_nH_{2n+1}S$ または $C_nH_{2n+1}N$ で表される3価の連結基を表す。ただし、ここで、nは1～12の整数を表す。XおよびX'はそれぞれ独立してカルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、硫酸モノエステルまたはリン酸モノエステルを表す。R₁は水素原子またはアルキル基を表す。a、b、dおよびeはそれぞれ独立して0または1を表すが、aとbは同時に0ではない。酸基を有するモノマーの中で特に好ましくは一般式（1）で示す化合物であり、Bはフェニレン基または置換フェニレン基を表し、その置換基は水酸基または炭素数1～3のアルキル基である。DおよびEはそれぞれ独立して炭素数1～2のアルキレン基または酸素原子で連結した炭素数1～2のアルキレン基を表す。R₁は水素原子またはアルキル基を表す。Xはカルボン酸基を表す。aは0であり、bは1である。

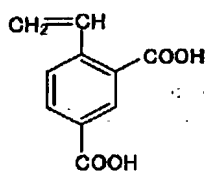
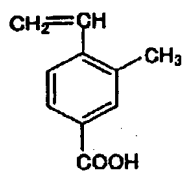
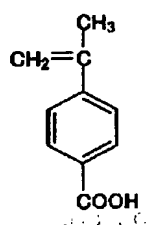
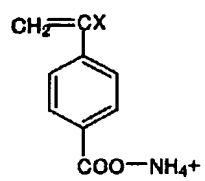
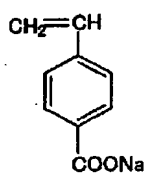
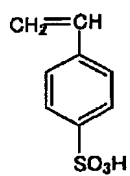
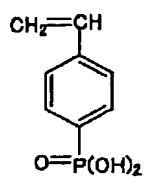
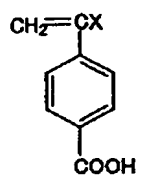
【0090】酸基を有するモノマーの具体例を以下に示す。ただし、本発明はこの具体例に限定されるものではない。

（酸基を有するモノマーの具体例）アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸

【0091】

【化2】

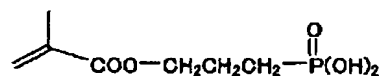
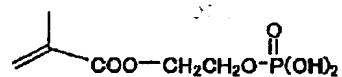
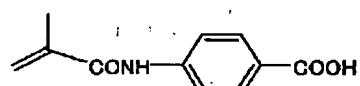
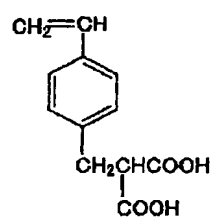
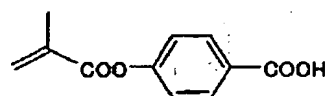
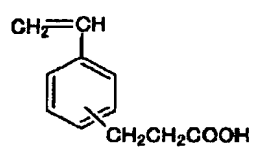
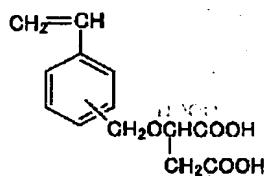
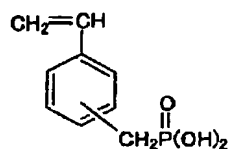
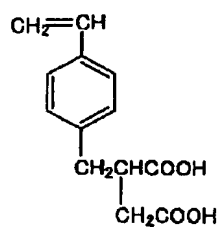
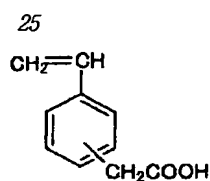
23



【0092】
【化3】

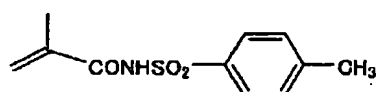
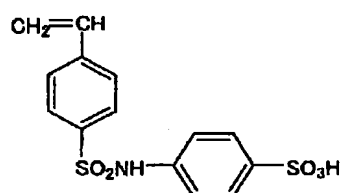
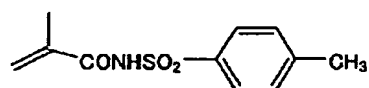
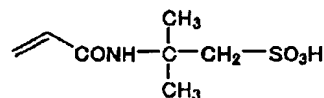
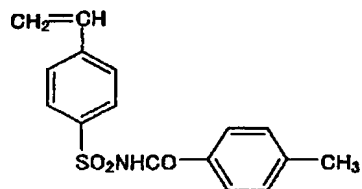
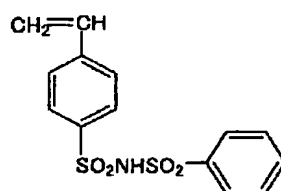
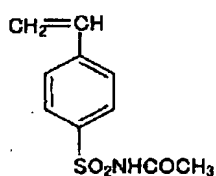
10

20



【0093】

* * 【化4】

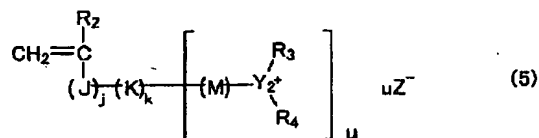
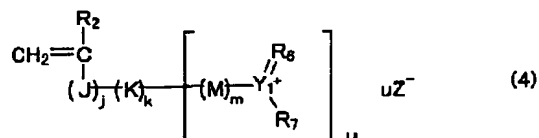
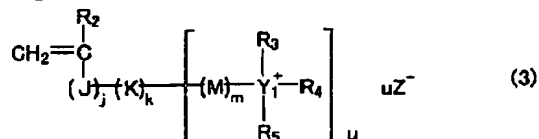


【0094】つぎに、オニウム基を有するモノマーであ 50 る、下記一般式(3)、(4)または(5)で表される

ポリマーについて説明する。

【0095】

【化5】



【0096】式中、Jは2価の連結基を表す。Kは芳香族基または置換芳香族基を表す。Mはそれぞれ独立して2価の連結基を表す。Y₁は周期率表15族(第VB族)の原子を表し、Y₂は周期率表16族(第VIB族)の原子を表す。Z⁻は対アニオンを表す。R₂は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を表す。R₃、R₄、R₅およびR₇はそれぞれ独立して水素原子または、場合によっては置換基が結合してもよいアルキル基、芳香族基もしくはアラルキル基を表し、R₆はアルキリジン基または置換アルキリジンを表すが、R₃とR₄またはR₆とR₇はそれぞれ結合して環を形成してもよい。j、kおよびmはそれぞれ独立して0または1を表す。uは1～3の整数を表す。オニウム基を有するモノマーの中でより好ましくは、Jは-COO-または-CONH-を表し、Kはフェニレン基または置換フェニ

レン基を表し、その置換基は水酸基、ハロゲン原子またはアルキル基である。Mはアルキレン基または分子式がC_nH_{2n}O、C_nH_{2n}SもしくはC_nH_{2n+1}Nで表される2価の連結基を表す。ただし、ここで、nは1～12の整数を表す。Y₁は窒素原子またはリン原子を表し、Y₂はイオウ原子を表す。Z⁻はハロゲンイオン、PF₆⁻、BF₄⁻またはR₈SO₃⁻を表す。R₂は水素原子またはアルキル基を表す。R₃、R₄、R₅およびR₇はそれぞれ独立して水素原子または、場合によっては置換基が結合してもよい炭素数1～10のアルキル基、芳香族基もしくはアラルキル基を表し、R₆は炭素数1～10のアルキリジン基または置換アルキリジンを表すが、R₃とR₄、および、R₆とR₇はそれぞれ結合して環を形成してもよい。j、kおよびmはそれぞれ独立して0または1を表すが、jとkは同時に0ではない。R₈は置換基が結合してもよい炭素数1～10のアルキル基、芳香族基またはアラルキル基を表す。オニウム基を有するモノマーの中で特に好ましくは、Kはフェニレン基または置換フェニレン基を表し、その置換基は水素原子または炭素数1～3のアルキル基である。Mは炭素数1～2のアルキレン基または酸素原子で連結した炭素数1～2のアルキレン基を表す。Z⁻は塩素イオンまたはR₈SO₃⁻を表す。R₂は水素原子またはメチル基を表す。jは0であり、kは1である。R₈は炭素数1～3のアルキル基を表す。

【0097】オニウム基を有するモノマーの具体例を以下に示す。ただし、本発明はこの具体例に限定されるものではない。

(オニウム基を有するモノマーの具体例)

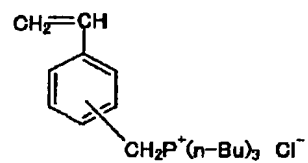
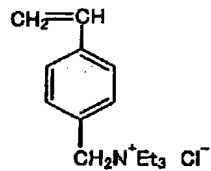
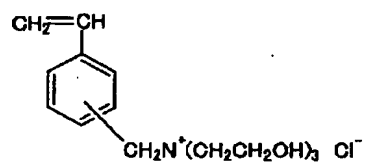
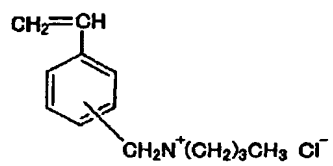
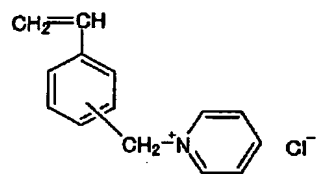
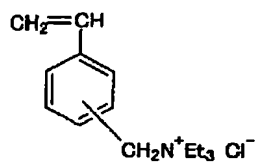
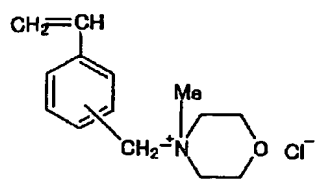
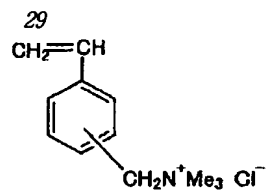
【0098】

【化6】

(16)

特開 2002-307850

30



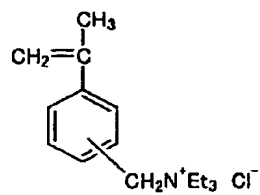
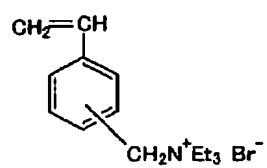
【0099】

【化7】

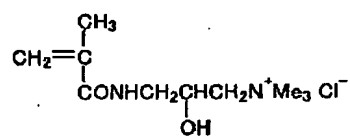
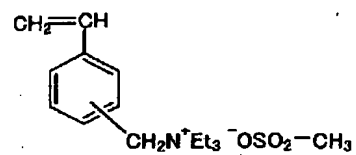
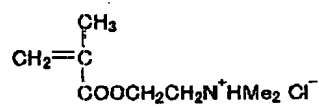
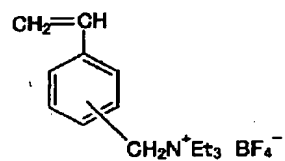
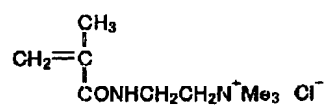
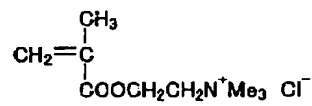
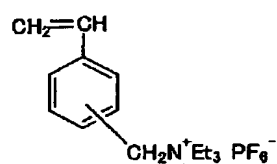
(17)

特開 2002-307850

31



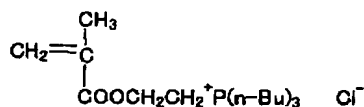
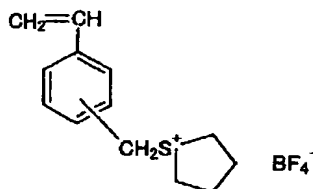
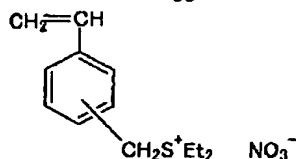
32



【0100】

【化8】

33



【0101】酸基を有するモノマーは単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよく、また、オニウム基を有するモノマーは単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよい。更に、本発明に用いられる重合体は、モノマー、組成比または分子量の異なるものを2種以上混合して用いてもよい。この際、酸基を有するモノマーを重合成分として有する重合体は、酸基を有するモノマーを1モル%以上含むのが好ましく、5モル%以上含むのがより好ましく、また、オニウム基を有するモノマーを重合成分として有する重合体は、オニウム基を有するモノマーを1モル%以上含むのが好ましく、5モル%以上含むのがより好ましい。

【0102】更に、これらの重合体は、以下の(1)～(14)に示す重合性モノマーから選ばれる少なくとも1種を共重合成分として含んでいてもよい。

(1) N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミドまたはN-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-, m-またはp-ヒドロキシスチレン、o-またはm-プロモ-p-ヒドロキシスチレン、o-またはm-クロル-p-ヒドロキシスチレン、o-, m-またはp-ヒドロキシフェニルアクリレートまたはメタクリレート等の芳香族水酸基を有するアクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類およびビドロキシスチレン類、(2) アク

34

リル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸およびそのハーフエステル、イタコン酸、無水イタコン酸およびそのハーフエステル等の不飽和カルボン酸、

【0103】(3) N-(o-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド、N-(m-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド、N-[1-(3-アミノスルホニル)ナフチル]アクリルアミド、N-(2-アミノスルホニルエチル)アクリルアミド等のアクリルアミド類、N-(o-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(m-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-[1-(3-アミノスルホニル)ナフチル]メタクリルアミド、N-(2-アミノスルホニルエチル)メタクリルアミド等のメタクリルアミド類、また、o-アミノスルホニルフェニルアクリレート、m-アミノスルホニルフェニルアクリレート、p-アミノスルホニルフェニルアクリレート、1-(3-アミノスルホニルフェニルナフチル)アクリレート等のアクリル酸エステル類等の不飽和スルホンアミド、o-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、m-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、p-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、1-(3-アミノスルホニルフェニルナフチル)メタクリレート等のメタクリル酸エステル類等の不飽和スルホンアミド、

【0104】(4) トシルアクリルアミドのように置換基があってもよいフェニルスルホニルアクリルアミド、およびトシルメタクリルアミドのような置換基があってもよいフェニルスルホニルメタクリルアミド、(5) 脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタクリレート、(6) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等の(置換)アクリル酸エステル、(7) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等の(置換)メタクリル酸エステル、

【0105】(8) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチ

ルメタクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミドおよびN-エチル-N-フェニルメタクリルアミド等のアクリルアミドまたはメタクリルアミド、(9) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類、

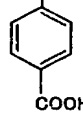
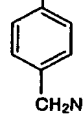
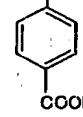
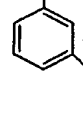
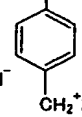
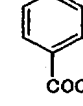
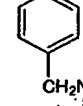
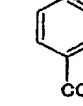
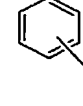
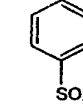
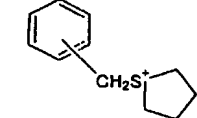
【0106】(10) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、(11) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類、(12) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類、(13) エチレン、プロピレン、イソ

ブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類、(14) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

【0107】なお、ここで使用する重合体には酸基を有するモノマーを1モル%以上含むのが好ましく、5モル%以上含むのがより好ましく、また、オニウム基を有するモノマーを1モル%以上含むのが好ましく、5モル%以上含むのがより好ましい。更に、酸基を有するモノマーが20モル%以上含まれると、アルカリ現像時の溶解除去が一層促進され、オニウム基を有するモノマーが1モル%以上含まれると酸基との相乗効果により密着性が一層向上される。また、酸基を有する構成成分は単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよく、また、オニウム基を有するモノマーは単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよい。更に、本発明に用いられる重合体は、モノマー、組成比または分子量の異なるものを2種以上混合して用いてもよい。つぎに、本発明に用いられる重合体の代表的な例を以下に示す。なお、ポリマー構造の組成比はモル百分率を表す。

【0108】

【化9】

No.	構造	代表的な高分子化合物の具体例	数平均分子量 (Mn)
No.1	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{85}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{15}\text{-}$ 	2,100
No.2	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{85}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{10}\text{-}$  $\text{-(CH}_2\text{CH)}_5\text{-}$ 	4,800
No.3	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{80}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{10}\text{-}$ 	3,200
No.4	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{40}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{60}\text{-}$ 	2,300
No.5	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{50}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{50}\text{-}$ 	1,400

39

40

構造

数平均分子量 (Mn)

No.6	$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{20}\text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{80}\text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2\text{N}^+(\text{n-Bu})_3 \text{PF}_6^- \end{array}$	4,500
No.7	$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{70}\text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2\text{P}(\text{OH})_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{30}\text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2\text{N}^+\text{Me}_3 \text{Cl}^- \end{array}$	5,000
No.8	$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{80}\text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{30}\text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2\text{N}^+\text{Et}_3 \text{Br}^- \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{10}\text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	1,000
No.9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---}(\text{CH}_2\text{C})_{20}\text{---} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---}(\text{CH}_2\text{C})_{70}\text{---} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---}(\text{CH}_2\text{C})_{10}\text{---} \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^- \end{array}$	1,300
No.10	$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{70}\text{---} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{15}\text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2\text{---N}^+(\text{C}_6\text{H}_5) \text{Cl}^- \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{15}\text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2\text{---N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}) \text{Cl}^- \end{array}$	2,900
No.11	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---}(\text{CH}_2\text{C})_{30}\text{---} \\ \\ \text{COO---C}_6\text{H}_4\text{---COOH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---}(\text{CH}_2\text{C})_{70}\text{---} \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{Et}_3 \text{Br}^- \end{array}$	800

【0110】

【化11】

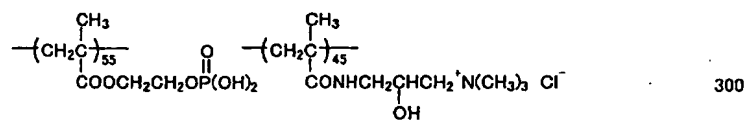
41

42

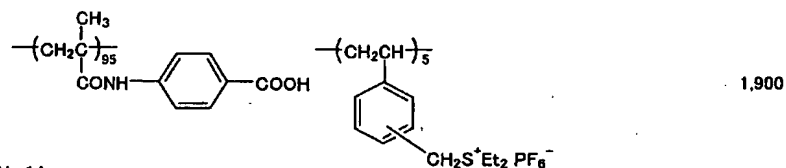
構造

数平均分子量 (Mn)

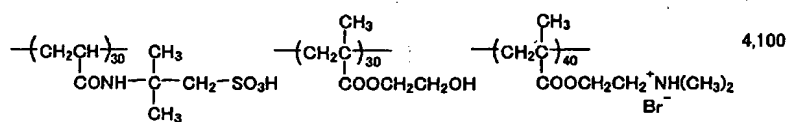
No.12



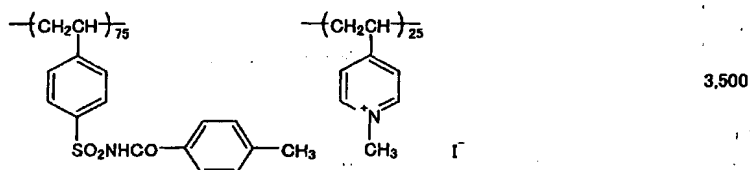
No.13



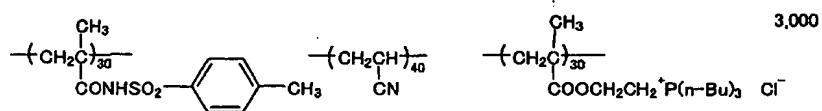
No.14



No.15



No.16



【0111】

【化12】

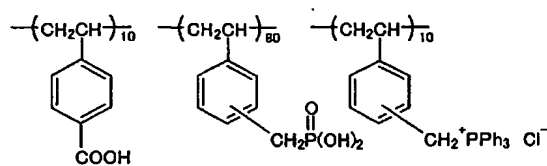
43

44

構造

数平均分子量 (Mn)

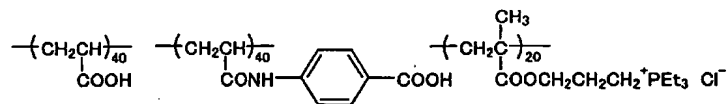
No.17



3,300

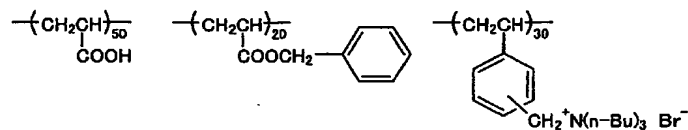
No.18

600



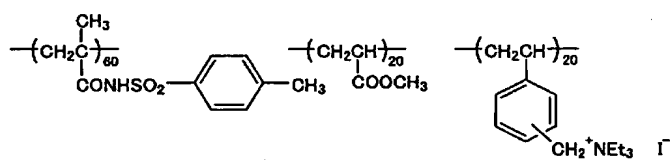
No.19

5,000



No.20

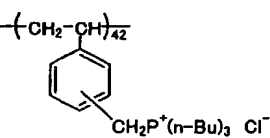
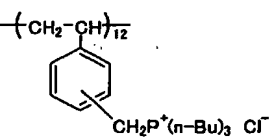
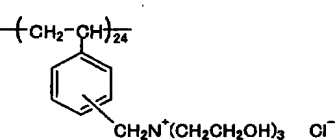
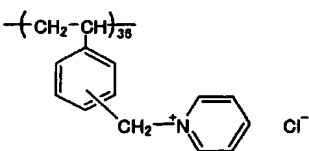
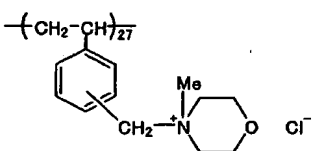
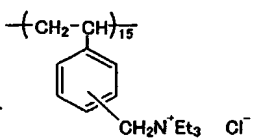
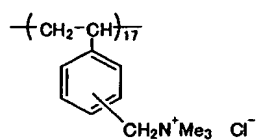
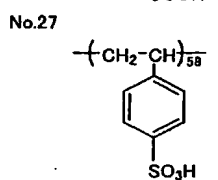
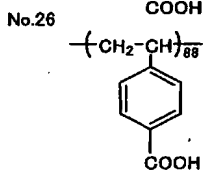
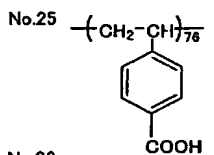
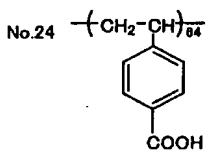
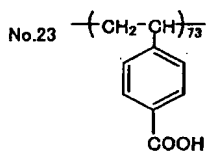
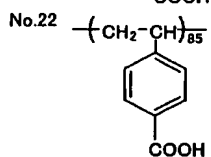
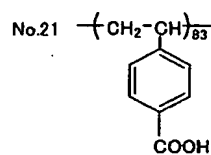
2,400



構造

代表的な高分子化合物の例

分子量(Mw)



3.2万

2.8万

2.6万

4.1万

1.1万

1.7万

3.6万

47

構造

48

分子量(Mw)

No.28	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{SO}_3\text{H}}{\text{C}_6\text{H}_4} \right)_{73}$	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{N}^+\text{Et}_3}{\text{C}_6\text{H}_4} \right)_{27}$ Cl^-	2.2万
No.29	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{P}(\text{OH})_2}{\text{C}_6\text{H}_4} \right)_{51}$	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{N}^+\text{Et}_3}{\text{C}_6\text{H}_4} \right)_{49}$ Cl^-	4.4万
No.30	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{P}(\text{OH})_2}{\text{C}_6\text{H}_4} \right)_{51}$	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{N}^+\text{Et}_3}{\text{C}_6\text{H}_4} \right)_{49}$ Cl^-	1.9万
No.31	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{C}_6\text{H}_4} \right)_{85}$	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{N}^+\text{Et}_3}{\text{C}_6\text{H}_4} \right)_{15}$ Br^-	2.8万
No.32	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{C}_6\text{H}_4} \right)_{85}$	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{N}^+\text{Et}_3}{\text{C}_6\text{H}_4} \right)_{15}$ BF_4^-	2.8万
No.33	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{C}_6\text{H}_4} \right)_{85}$	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{N}^+\text{Et}_3}{\text{C}_6\text{H}_4} \right)_{15}$ PF_6^-	2.8万
No.34	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}}{\text{C}(\text{CH}_3)} \right)_{78}$	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{N}^+\text{Et}_3}{\text{C}_6\text{H}_4} \right)_{22}$ Cl^-	3.4万

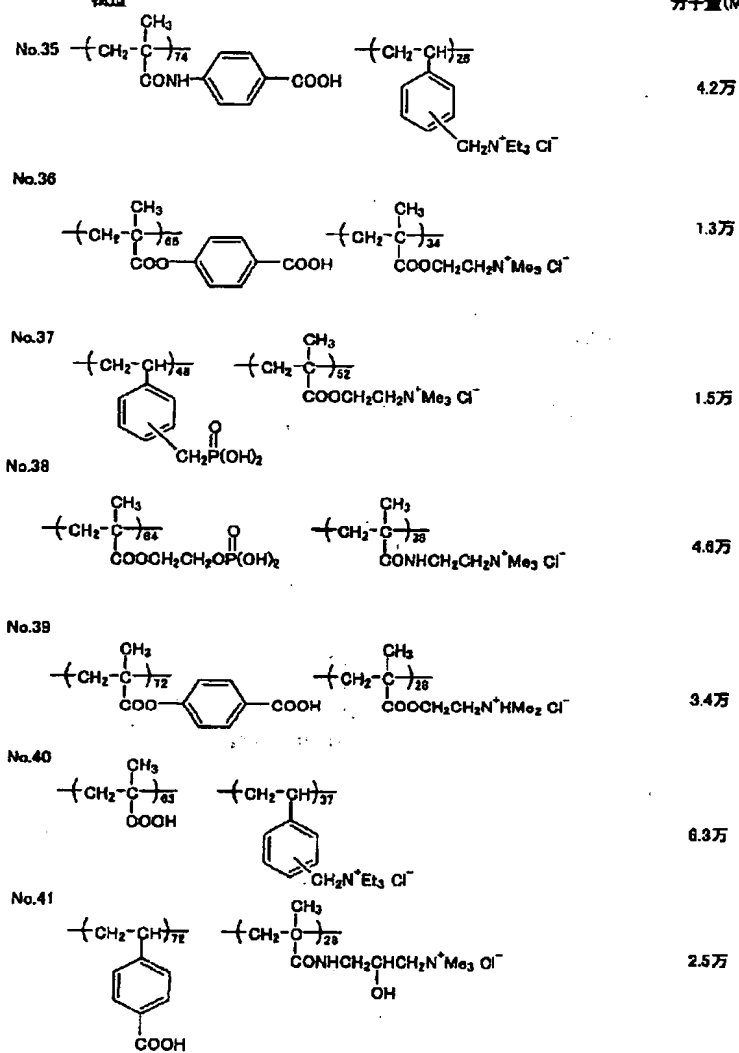
【0114】

【化15】

代表的な高分子化合物の例

構造

分子量(Mw)



【0115】

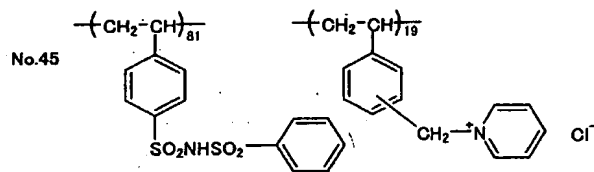
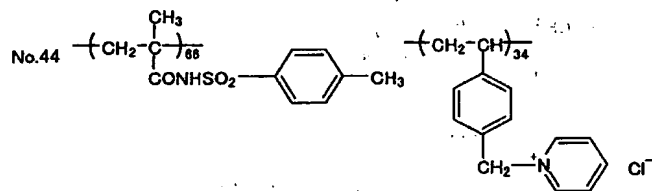
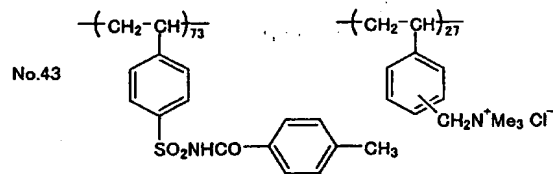
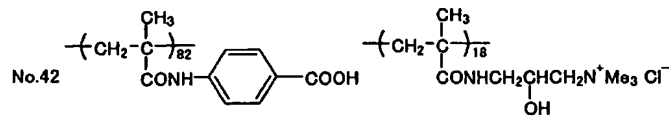
【化16】

51

構造

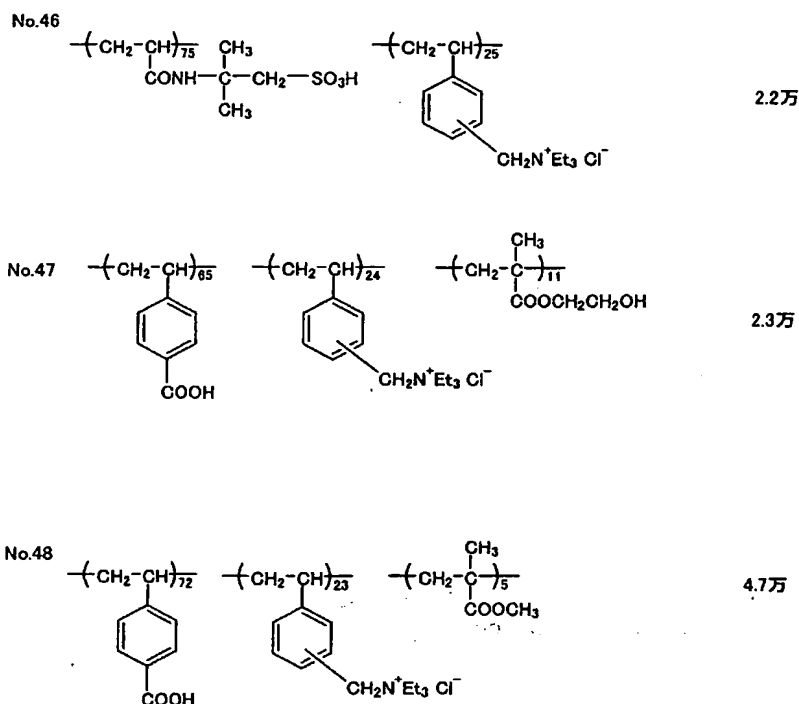
52

分子量(Mw)



【0116】

【化17】



【0117】本発明に用いられる重合体は、一般にはラジカル連鎖重合法を用いて製造することができる（“Textbook of Polymer Science” 3rd ed. (1984) F. W. Billmeyer, A Wiley-Interscience Publication参照）。

【0118】本発明に用いられる重合体の分子量は広範囲であってもよいが、光散乱法を用いて測定したとき、重量平均分子量（ M_w ）が500～2,000,000であるのが好ましく、1,000～600,000の範囲であるのがより好ましい。また、NMR測定における末端基と側鎖官能基との積分強度より算出される数平均分子量（ M_n ）が300～500,000であるのが好ましく、500～100,000の範囲であるのがより好ましい。分子量が上記の範囲よりも小さいと、基板との密着力が弱くなり、耐刷性の劣化が生じる場合がある。一方、分子量が上記の範囲を超えて大きくなると、支持体への密着力が強くなりすぎ、非画像部の感熱層残渣を十分に除去することができなくなる場合がある。また、この重合体中に含まれる未反応モノマー量は広範囲であってもよいが、20質量%以下であるのが好ましく、10質量%以下であるのがより好ましい。

【0119】上記範囲の分子量を有する重合体は、対応する単量体を共重合する際に、重合開始剤および連鎖移動剤を併用し、添加量を調整することより得ることができる。なお、連鎖移動剤とは、重合反応において連鎖移動反応により、反応の活性点を移動させる物質のことを

いい、その移動反応の起こりやすさは、連鎖移動定数 C_s で表される。本発明で用いられる連鎖移動剤の連鎖移動定数 $C_s \times 10^4$ (60℃) は、0.01以上であるのが好ましく、0.1以上であるのがより好ましく、1以上であるのが特に好ましい。重合開始剤としては、ラジカル重合の際に一般によく用いられる過氧化物、アゾ化合物、レッドックス開始剤をそのまま利用することができる。これらの中でアゾ化合物が特に好ましい。

【0120】連鎖移動剤の具体例としては、四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化合物、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール等のアルコール類、2-メチル-1-ブテン、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン等のオレフィン類、エタントール、ブタントール、ドデカントール、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトプロピオン酸メチル、メルカプトプロピオン酸エチル、メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸、エチルジスルフィド、sec-ブチルジスルフィド、2-ヒドロキシエチルジスルフィド、チオサルチル酸、チオフエノール、チオクレゾール、ベンジルメルカプタン、フェネチルメルカプタン等の含イオウ化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。より好ましくは、エタントール、ブタントール、ドデカントール、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトプロピオン酸メチル、メルカプトプロピオン酸エチル、メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸、エチルジスルフィド、sec-ブチルジスルフィド、2-ヒドロキシエ

チルジスルフィド、チオサルチル酸、チオフェノール、チオクレゾール、ベンジルメルカプタン、フェネチルメルカプタンであり、特に好ましくは、エタンチオール、ブタンチオール、ドデカンチオール、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトプロピオン酸メチル、メルカプトプロピオン酸エチル、メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸、エチルジスルフィド、sec-ブチルジスルフィド、2-ヒドロキシエチルジスルフィドである。

【0121】また、この重合体中に含まれる未反応モノマー量は広範囲であってもよいが、20質量%以下であることが好ましく、また10質量%以下であることが更に好ましい。

【0122】つぎに、本発明に用いられる重合体の合成例を示す。

〔合成例1〕重合体(No. 1)の合成 p-ビニル安息香酸(北興化学工業社製) 50.4g、トリエチル(p-ビニルベンジル)アンモニウムクロリド 15.2g、メルカプトエタノール 1.9g および メタノール 153.1g を 2L 容の三口フラスコに取り、窒素気流下にかくはんしながら、加熱し 60℃ に保った。この溶液に 2, 2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル 2.8g を加え、そのまま 30 分間にかくはんを続けた。その後、この反応液に、p-ビニル安息香酸 201.5g、トリエチル(p-ビニルベンジル)アンモニウムクロリド 60.9g、メルカプトエタノール 7.5g および 2, 2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル 11.1g をメタノール 612.3g に溶解させた溶液を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、温度を 65℃ に上げ、窒素気流下 10 時間にかくはんを続けた。反応終了後、室温まで放冷すると、この反応液の収量は 1132g であり、その固形分濃度は 30.5 質量%であった。更に、得られた生成物の数平均分子量(M_n)を ^{13}C -NMR スペクトルより求めた結果、その値は 2100 であった。

【0123】〔合成例2〕重合体(No. 2)の合成 トリエチル(p-ビニルベンジル)アンモニウムクロリドの代わりに、トリエチル(ビニルベンジル)アンモニウムクロリドの m/p 体(2/1)混合物を用い、メルカプトエタノールの代わりにメルカプトプロピオン酸エチルを用いた以外は、合成例1と同様の操作を行い、数平均分子量(M_n) 4,800 の重合体を得た。

【0124】〔合成例3〕重合体(No. 25)の合成 p-ビニル安息香酸(北興化学工業社製) 146.9g (0.99mol)、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド 44.2g (0.21mol) および 2-メトキシエタノール 446g を 1L 容の三口フラスコに取り、窒素気流下にかくはんしながら、加熱し 75℃ に保った。つぎに、2, 2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル 2.76g (12mmol) を加え、にかくはんを続けた。2 時間後、2, 2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチ

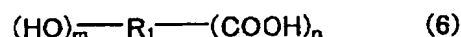
ル 2.76g (12mmol) を追加した。更に、2 時間後、2, 2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル 2.76g (12mmol) を追加した。2 時間かくはんした後、室温まで放冷した。この反応液をにかくはん下、12L の酢酸エチル中に注いだ。析出する固体をろ取り、乾燥した。その収量は 189.5g であった。得られた固体は光散乱法で分子量測定を行った結果、重量平均分子量(M_w)は 3.2 万であった。

【0125】本発明に用いられる他の重合体も同様の方法で合成される。

【0126】また、本発明の平版印刷版原版の中間層には、前記重合体に加え、下記一般式(6)で示される化合物を添加することもできる。

【0127】

【化18】



【0128】(式中、 R_1 は炭素数 6~14 のアリーレン基を表し、m および n は独立して 1~3 の整数を表す。)

上記一般式(6)で示される化合物について、以下に説明する。 R_1 で表されるアリーレン基の炭素数は 6~14 であるのが好ましく、6~10 であるのがより好ましい。 R_1 で表されるアリーレン基として具体的には、例えば、フェニレン基、ナフチル基、アンスリル基、フェナスリル基が挙げられる。 R_1 で表されるアリーレン基は、炭素数 1~10 のアルキル基、炭素数 2~10 のアルケニル基、炭素数 2~10 のアルキニル基、炭素数 6~10 のアリール基、カルボン酸エステル基、アルコキシ基、フェノキシ基、スルホン酸エステル基、ホスホン酸エステル基、スルホニルアミド基、ニトロ基、ニトリル基、アミノ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、エチレンオキサイド基、プロピレンオキサイド基、トリエチルアンモニウムクロライド基等で置換されていてもよい。

【0129】一般式(6)で示される化合物の具体的な例としては、例えば、3-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、10-ヒドロキシ-9-アントラセンカルボン酸が挙げられる。ただし、上記の具体例に限定されるものではない。また、一般式(6)で示される化合物を単独で用いてもよく、2 種以上混合して用いてもよい。

【0130】本発明に用いられる上記重合体と、必要に応じて添加される上記一般式(6)で示される化合物を含む中間層は、上述したアルミニウム支持体上に種々の方法により塗布して設けられる。

【0131】この中間層を設ける方法としては、例えば、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン等の有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤またはこれらの有機溶剤と水との混合溶剤に本発明に用いられる重合体およ

び必要に応じて添加される一般式(6)で示される化合物を溶解させた溶液をアルミニウム支持体上に塗布し乾燥して設ける塗布方法、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン等の有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤またはこれらの有機溶剤と水との混合溶剤に、本発明に用いられる重合体および必要に応じて添加される一般式(6)で示される化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム支持体を浸せきした後、水洗または空気等によって洗浄し乾燥して設ける方法を挙げることができる。

【0132】前者の方法では、上記化合物の合計で0.005~10質量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布等のいずれの方法を用いてもよい。また、後者の方法では、溶液の濃度は0.005~20質量%、好ましくは0.01%~10質量%であり、浸せき温度は0℃~70℃、好ましくは5~60℃であり、浸せき時間は0.1秒~5分、好ましくは0.5秒~120秒である。

【0133】上記の溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウム等の塩基性物質や、塩酸、リン酸、硫酸、硝酸等の無機酸、ニトロベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等の有機スルホン酸、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸、安息香酸、クマル酸、リンゴ酸等の有機カルボン酸等種々有機酸性物質、ナフタレンスルホニクロライド、ベンゼンスルホニクロライド等の有機クロライド等によりpHを調整し、pH=0~12、より好ましくはpH=0~6の範囲で使用することもできる。また、平版印刷版の調子再現性改良のために紫外光や可視光、赤外光等を吸収する物質を添加することもできる。

【0134】本発明の平版印刷版原版の中間層を構成する化合物の乾燥後の被覆量は、合計で1~100mg/m²が適当であり、好ましくは2~70mg/m²である。上記被覆量が1mg/m²よりも少ないと十分な効果が得られない場合がある。また、100mg/m²よりも多い場合も同様である。

【0135】＜感熱層＞本発明の平版印刷版原版における加熱によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する感熱層は、赤外線レーザ用ポジ型感光性組成物（以下、「感光性組成物」ともいう。）を含有する。感熱層に含まれる赤外線レーザ用ポジ型感光性組成物は、少なくとも、(A)水不溶性かつアルカリ可溶性の樹脂（以下「アルカリ可溶性高分子化合物」ともいう。）、(B)該アルカリ可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物、および(C)光を吸収して発熱する化合物を含有し、更に必要に応じて、(D)その他の成分を含有する。

【0136】(A)アルカリ可溶性高分子化合物

本発明に使用されるアルカリ可溶性高分子化合物は、特に限定されず従来公知のものを用いることができ、例えば、高分子化合物の主鎖または側鎖に、以下のような酸基構造を有するものを用いることができる。フェノール性水酸基(−Ar−OH)、カルボン酸基(−CO₂H)、スルホン酸基(−SO₃H)、リン酸基(−OPO₃H)、スルホンアミド基(−SO₂NH−R)、置換スルホンアミド系酸基(活性イミド基)(−SO₂NHCOR、−SO₂NHSO₂R、−CONHSO₂R)。ここで、Arは置換基を有していてもよい2価のアリール基を表し、Rは置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

【0137】中でも、(1)フェノール性水酸基、(2)スルホンアミド基、および(3)活性イミド基のいずれかの官能基を分子内に有する高分子化合物であるのが好ましい。特に、フェノール性水酸基を分子内に有する高分子化合物が好ましい。このような高分子化合物は、例えば、以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0138】(1)フェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール(m-, p-およびm-/p-混合のいずれでもよい。)混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が挙げられる。フェノール性水酸基を有する高分子化合物としてはこの他に、側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物を用いるのが好ましい。側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、フェノール性水酸基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合させ、または、該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

【0139】フェノール性水酸基を有する重合性モノマーとしては、例えば、フェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル；ヒドロキシシチレンが挙げられる。具体的には、N-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシフェニルメタクリレート、m-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート、o-ヒドロキシシチレン、

m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(N'-(4-ヒドロキシフェニル)ウレイド)エチルアクリレート、2-(N'-(4-ヒドロキシフェニル)ウレイド)エチルメタクリレート等を好適に使用することができる。更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体を併用してもよい。かかるフェノール性水酸基を有する樹脂は、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0140】(2) スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物としては、例えば、スルホンアミド基を有する重合性モノマーを単独重合させ、または、該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。スルホンアミド基を有する重合性モノマーとしては、例えば、1分子中に、窒素原子上に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基-NH-SO₂-と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーが挙げられる。その中でも、アクリロイル基、アリル基またはビニロキシ基と、モノ置換アミノスルホン基または置換スルホンイミノ基とを有する低分子化合物が好ましい。このような化合物としては、例えば、下記一般式(I)~(V)で示される化合物が挙げられる。

【0141】

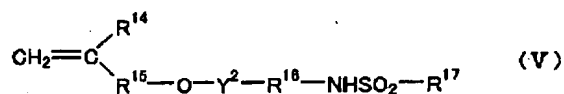
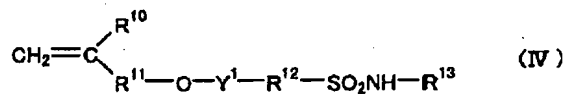
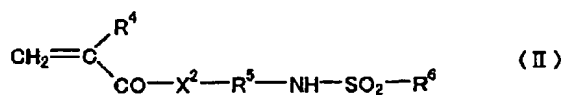
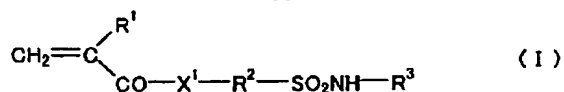
【化19】

10

20

30

40

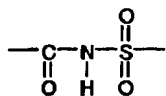


【0142】式中、X¹ および X² は、それぞれ-O-または-NR₇-を示す。R¹ および R⁴ は、それぞれ水素原子または-CH₃を表す。R²、R⁵、R⁹、R¹² および R¹⁶ は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基またはアラルキレン基を表す。R³、R⁷ および R¹³ は、水素原子またはそれぞれ置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。また、R⁶ および R¹⁷ は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示す。R⁸、R¹⁰ および R¹⁴ は、水素原子または-CH₃を表す。R¹¹ および R¹⁵ は、それぞれ単結合、または置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基もしくはアラルキレン基を表す。Y¹ および Y² は、それぞれ単結合または-CO-を表す。具体的には、m-アミノスルホンルフェニルメタクリレート、N-(p-アミノスルホンルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホンルフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0143】(3) 活性イミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物は、下記式で表される活性イミド基を分子内に有するものが好ましく、この高分子化合物としては、1分子中に、下記式で表される活性イミド基と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合させ、または、該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

【0144】

【化20】



【0145】このような化合物としては、具体的には、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0146】更に、本発明に用いられるアルカリ可溶性高分子化合物としては、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、および活性イミド基を有する重合性モノマーのうちの2種以上を重合させた高分子化合物、またはこれら2種以上の重合性モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が好適に挙げられる。フェノール性水酸基を有する重合性モノマーに、スルホンアミド基を有する重合性モノマーおよび/または活性イミド基を有する重合性モノマーを共重合させる場合には、これら成分の配合質量比は50:50から5:95の範囲にあるのが好ましく、40:60から10:90の範囲にあるのがより好ましい。

【0147】アルカリ可溶性高分子化合物が前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、または活性イミド基を有する重合性モノマーと、他の重合性モノマーとの共重合体である場合には、アルカリ可溶性を付与するモノマーを10モル%以上含むものが好ましく、20モル%以上含むものがより好ましい。共重合成分が10モル%より少ないと、アルカリ可溶性が不十分となりやすく、現像ラチチュードの向上効果が十分達成されないことがある。

【0148】前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、または活性イミド基を有する重合性モノマーと共重合させるモノマー成分としては、例えば、下記(1)~(12)に挙げるモノマーを用いることができるが、これらに限定されるものではない。

(1) 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類。

(2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアルキルアクリレート。

(3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキルメタクリレー

ト。

【0149】(4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミドおよびメタクリルアミド。

(5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

【0150】(7) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(10) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

【0151】アルカリ可溶性高分子化合物の共重合の方法としては、従来知られている、グラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

【0152】本発明においてアルカリ可溶性高分子化合物が、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、または活性イミド基を有する重合性モノマーの単独重合体または共重合体である場合、重量平均分子量が2,000以上であり、数平均分子量が500以上であるものが好ましい。より好ましくは、重量平均分子量が5,000~300,000であり、数平均分子量が800~250,000であり、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.1~10であるものである。また、本発明においてアルカリ可溶性高分子化合物がフェノールホルムアルデヒド樹脂、クレゾールアルデヒド樹脂等の樹脂である場合には、重量平均分子量が500~20,000

0であり、数平均分子量が200~10,000であるものが好ましい。

【0153】前記共重合体においては、前記(1)フェノール性水酸基、(2)スルホンアミド基または(3)活性イミド基を有するモノマーと、他のモノマーとの配合質量比が、現像ラチチュードの点から50:50から5:95の範囲にあるものが好ましく、40:60から10:90の範囲にあるものがより好ましい。

【0154】本発明において、特に好ましいフェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、例えば、m- / p-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、フェノールとクレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体等のノボラック樹脂；N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド/メタクリル酸メチル/アクリロニトリルの共重合体；2-(N'-(4-ヒドロキシフェニル)ウレイド)エチルメタクリレート/メタクリル酸メチル/アクリロニトリルの共重合体が挙げられる。また、本発明において、特に好ましいスルホンアミド基を有する高分子化合物としては、例えば、N-(p-アミノスルホンフェニル)メタクリルアミド/メタクリル酸メチル/アクリロニトリルの共重合体が挙げられる。また、本発明において、特に好ましい活性イミド基を有する高分子化合物としては、例えば、N-(p-トルエンスルホンフェニル)メタクリルアミド/メタクリル酸メチル/アクリロニトリル/2-ヒドロキシエチルメタクリレートの共重合体が挙げられる。

【0155】これらアルカリ可溶性高分子化合物は、それぞれ単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよく、感熱層の全固形分中、好ましくは30~99質量%、より好ましくは40~95質量%、特に好ましくは50~90質量%の添加量で用いられる。アルカリ可溶性高分子化合物の添加量が30質量%未満であると感熱層の耐久性が悪化し、また、99質量%を超えると感度および耐久性の両面で好ましくない。

【0156】(B)前記アルカリ可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物

この(B)成分は、分子内に存在する水素結合性の官能基の働きにより、(A)アルカリ可溶性高分子化合物との相溶性が良好であり、均一な塗布液を形成するとともに、(A)成分との相互作用により、該高分子化合物のアルカリ可溶性を抑制する機能を有する化合物を指す。また、この化合物は加熱によりこの溶解性低下作用が消滅するが、(B)成分自体が加熱により分解する化合物である場合、分解に十分なエネルギーがレーザーの出力や照射時間等の条件によって付与されないと、溶解性の抑制作用の低下が不十分となり、感度が低下するおそれがあるため、(B)成分の熱分解温度は150℃以上であるものが好ましい。

【0157】本発明に用いられる好適な(B)成分としては、例えば、スルホン化合物、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、アミド化合物等の前記(A)成分と相互作用する化合物が挙げられる。(B)成分は、上述したように、(A)成分との相互作用を考慮して適宜選択されるべきであり、具体的には、例えば、(A)成分としてノボラック樹脂を単独で用いる場合、後に例示するシアニン染料A等が好適に用いられる。

【0158】(A)成分と(B)成分との配合比は、通常、99/1~75/25の範囲であるのが好ましい。99/1よりも(B)成分が少ない場合、(A)成分との相互作用が不十分となり、アルカリ可溶性を阻害できず、良好な画像形成ができにくい。また、75/25よりも(B)成分が多い場合、相互作用が過大であるため著しく感度が低下し、いずれも好ましくない。

【0159】(C)光を吸収して発熱する化合物
本発明における光を吸収して発熱する化合物とは、700nm以上、好ましくは750~1200nmの赤外域に光吸収域があり、この範囲の波長の光において、光/熱変換能を発現するものを指す。具体的には、この波長域の光を吸収し熱を発生する種々の顔料または染料を用いることができる。中でも、画像形成性に優れる点で、前記染料が好ましい。前記顔料としては、市販の顔料またはカラーインデックス(C. I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)および「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊に記載されている顔料が利用できる。

【0160】前記顔料の種類としては、例えば、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレンおよびペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラックを用いることができる。

【0161】これらの顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート)を顔料表面に結合させる方法等が挙げられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)および「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0162】前記顔料の粒径は、0.01~10 μ mの範囲にあるのが好ましく、0.05~1 μ mの範囲にあるのがより好ましく、0.1~1 μ mの範囲にあるのが特に好ましい。顔料の粒径が0.01 μ m未満のときは分散物の感熱層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10 μ mを超えると感熱層の均一性の点で好ましくない。

【0163】前記顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、例えば、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダーが挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載がある。

【0164】前記染料としては、市販の染料および文献(例えば、「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊)に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料等の染料を用いることができる。

【0165】本発明においては、これらの顔料または染料の中でも、赤外光または近赤外光を吸収するものが、赤外光または近赤外光を発光するレーザの利用に適する点で特に好ましい。

【0166】そのような赤外光または近赤外光を吸収する顔料としてはカーボンブラックが好適に用いられる。また、赤外光または近赤外光を吸収する染料としては、例えば、特開昭58-125246号公報、特開昭59-84356号公報、特開昭59-202829号公報、特開昭60-78787号公報等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号公報、特開昭58-181690号公報、特開昭58-194595号公報等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号公報、特開昭58-224793号公報、特開昭59-48187号公報、特開昭59-73996号公報、特開昭60-52940号公報、特開昭60-63744号公報等に記載されているナフトキノ染料、特開昭58-112792号公報等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許第434,875号明細書に記載のシアニン染料、米国特許第5,380,635号明細書に記載のジヒドロペリミジンスクアリリウム染料を挙げることができる。

【0167】また、前記染料として米国特許第5,156,938号明細書に記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号明細書に記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号公報(米国特許第

4,327,169号明細書)に記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号公報、特開昭58-220143号公報、特開昭59-41363号公報、特開昭59-84248号公報、特開昭59-84249号公報、特開昭59-146063号公報、特開昭59-146061号公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報に記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号公報、特公平5-19702号公報に記載されているピリリウム化合物、Epolight III-178、Epolight III-130、Epolight III-125、Epolight IV-62A等は特に好ましく用いられる。

【0168】また、前記染料として特に好ましい別の例として、米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)または(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

【0169】これらの染料のうち特に好ましいものとして、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。

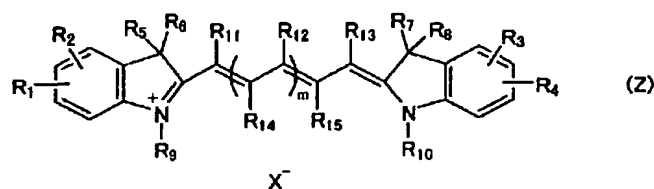
【0170】これらの顔料または染料は、感熱層の全固形分に対して、好ましくは0.01~50質量%、より好ましくは0.1~10質量%、染料の場合、特に好ましくは0.5~10質量%、顔料の場合、特に好ましくは3.1~10質量%の割合で前記感光性組成物中に添加することができる。顔料または染料の添加量が0.01質量%未満であると感度が低くなり、また、50質量%を超えると感熱層の均一性が失われ、感熱層の耐久性が悪くなる。これらの染料または顔料は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設け、そこへ添加してもよい。別の層とする場合、熱分解性でありかつ分解しない状態ではアルカリ可溶性高分子化合物の溶解性を実質的に低下させる物質を含む層に隣接する層へ添加するのが好ましい。また、染料または顔料とアルカリ可溶性高分子化合物は同一の層に含まれるのが好ましいが、別の層でも構わない。

【0171】(B+C)成分

本発明においては、(B)アルカリ可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物と、(C)光を吸収して発熱する化合物とに代えて、双方の特性を有する一つの化合物(以下、「(B+C)成分」ともいう。)を含有することもできる。そのような化合物としては、例えば、下記一般式(2)で表されるものが挙げられる。

【0172】

【化21】



【0173】前記一般式 (Z) 中、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立して水素原子または置換基を有してもよい炭素数 1～12 のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表し、 R_1 と R_2 、 R_3 と R_4 はそれぞれ結合して環構造を形成していてもよい。ここで、 $R_1 \sim R_4$ としては、具体的には、水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。 $R_5 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立して置換基を有してもよい炭素数 1～12 のアルキル基を表し、ここで、 $R_5 \sim R_{10}$ としては、具体的には、メチル基、エチル基、フェニル基、ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。

【0174】 $R_{11} \sim R_{13}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子または置換基を有してもよい炭素数 1～8 のアルキル基を表し、ここで、 R_{12} は、 R_{11} または R_{13} と結合して環構造を形成していてもよく、 $m > 2$ の場合は、複数の R_{12} 同士が結合して環構造を形成していてもよい。 $R_{11} \sim R_{13}$ としては、具体的には、塩素原子、シクロヘキシル基、 R_{12} 同士が結合してなるシクロペンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。また、 m は 1～8 の整数を表し、好ましくは 1～3 である。 R_{14} および R_{15} は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子ま

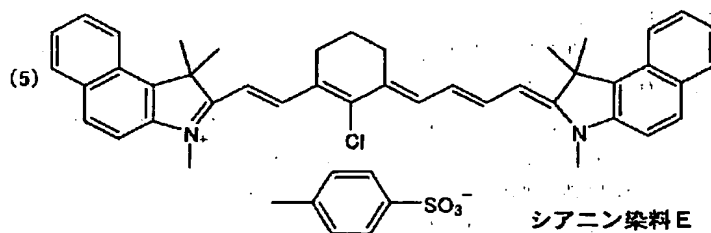
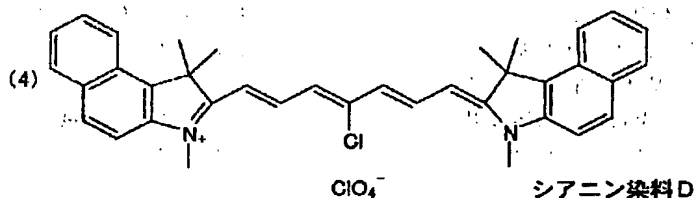
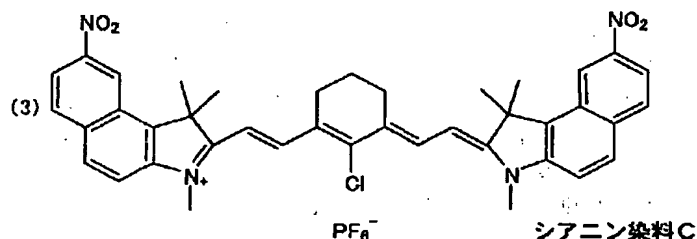
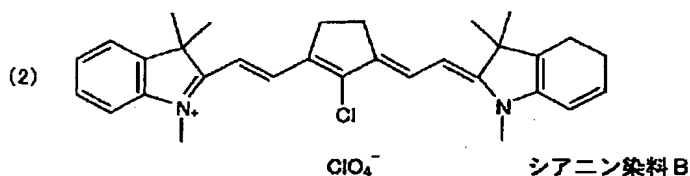
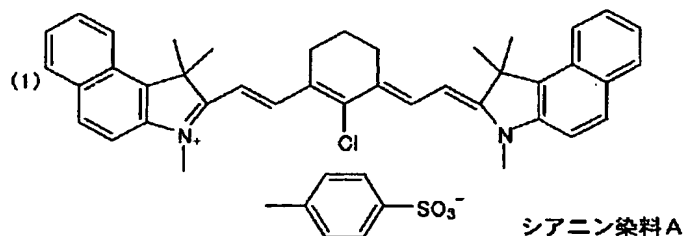
たは置換基を有してもよい炭素数 1～8 のアルキル基を表し、 R_{14} は R_{15} と結合して環構造を形成していてもよく、 $m > 2$ の場合は、複数の R_{14} 同士が結合して環構造を形成していてもよい。 R_{14} および R_{15} としては、具体的には、塩素原子、シクロヘキシル基、 R_{14} 同士が結合してなるシクロペンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。また、 m は 1～8 の整数を表し、好ましくは 1～3 である。

【0175】前記一般式 (Z) において、 X^- は、アニオンを表す。アニオンとなる化合物の具体例としては、過塩素酸、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-*o*-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブromoベンゼンスルホン酸、2-フルオロカブリンナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸が挙げられる。これらの中でも、特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸等のアルキル芳香族スルホン酸が好ましく用いられる。

【0176】前記一般式 (Z) で表される化合物は、一般にシアニン染料と呼ばれる化合物であり、具体的には、以下に示す化合物が好適に用いられるが、本発明はこの具体例により限定されるものではない。

【0177】

【化22】



【0178】前記(B+C)成分は、光を吸収して熱を発生する性質(即ち、(C)成分の特性)を有し、しかも700~1200nmの赤外域に吸収域をもち、更にアルカリ可溶性高分子化合物との相溶性も良好であり、塩基性染料であり、分子内にアンモニウム基、イミニウム基等のアルカリ可溶性高分子化合物と相互作用する基を有する(即ち、(B)成分の特性を有する)ために、該高分子化合物と相互作用して、そのアルカリ可溶性を制御することができ、本発明に好適に用いることができる。

【0179】本発明において、(B)成分および(C)成分に代えて、前記のシアニン染料のような双方の特性を兼ね備える化合物(B+C)成分を用いる場合、この化合物の添加量は、(A)成分に対して、99/1~70/30の範囲であるのが感度の観点から好ましく、99/1~75/25の範囲であるのがより好ましい。

【0180】(D)その他の成分

本発明に用いられる前記感光性組成物には、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。例えば、感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類、スルホン化合物類を併用することもできる。環状酸無水物類としては、例えば、米国特許第4,115,128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシシ-Δ4-テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、α-フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸が挙げられる。フェノール類としては、例えば、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキ

シベンゾフェノン、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタンが挙げられる。

【0181】有機酸類としては、例えば、特開昭60-88942号公報、特開平2-96755号公報等に記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類およびカルボン酸類が挙げられる。具体的には、例えば、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸、ビスヒドロキシフェニルスルホン、メチルフェニルスルホン、ジフェニルジスルホンが挙げられる。

【0182】上記の環状酸無水物、フェノール類、有機酸類およびスルホニル化合物類の前記感光性組成物の固形分中に占める割合は、0.05~20質量%であるのが好ましく、0.1~15質量%であるのがより好ましく、0.1~10質量%であるのが特に好ましい。

【0183】また、本発明における前記感光性組成物中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報や特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。前記非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリスチレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテルが挙げられる。前記両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、N-テトラデシル-N, N-ベタイン型(例えば、商品名「アモーゲンK」、第一工業社製)、アルキルイミダゾリン系(例えば、商品名「レボン15」、三洋化成社製)が挙げられる。上記非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の前記感光性組成物の固形分中に占める割合は、0.05~15質量%であるのが好ましく、0.1~5質量%であるのがより好ましい。

【0184】本発明に用いられる前記感光性組成物中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。焼き出し剤としては、露光による加熱によって

酸を放出する化合物(光酸放出剤)と塩を形成しうる有機染料との組み合わせが例示される。具体的には、特開昭50-36209号公報、特開昭53-8128号公報に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンと塩形成性有機染料の組み合わせや、特開昭53-36223号公報、特開昭54-74728号公報、特開昭60-3626号公報、特開昭61-143748号公報、特開昭61-151644号公報および特開昭63-58440号公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料との組み合わせが挙げられる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、いずれも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0185】画像着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料が挙げられる。具体的には、例えば、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業社製)、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット(C. I. 42555)、メチルバイオレット(C. I. 42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(C. I. 145170B)、マラカイトグリーン(C. I. 42000)、メチレンブルー(C. I. 52015)が挙げられる。また、特開昭62-293247号公報および特開平5-313359号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、前記感光性組成物の固形分に対し、好ましくは0.01~10質量%、より好ましくは0.1~3質量%の割合で前記感光性組成物中に添加することができる。

【0186】また、本発明に用いられる前記感光性組成物中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸またはメタクリル酸のオリゴマーおよびポリマーが用いられる。更に、本発明に用いられる前記感光性組成物中には必要に応じ、キノンジアジド類、ジアゾ化合物等の光により分解する化合物を添加してもよい。これらの化合物の添加量は、前記感光性組成物の固形分に対し、1~5質量%であるのが好ましい。

【0187】本発明にかかる感光性組成物は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。ここで使用する溶媒としては、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサノ

ン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、トルエン、水を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらの溶媒は単独でまたは混合して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50質量%である。

【0188】また、塗布乾燥後に得られる支持体上の感熱層塗布量（固形分）は、0.5～5.0 g/m²であるのが好ましい。

【0189】塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布が挙げられる。塗布量が少なくなるにつれて、見掛けの感度は大きくなるが、感光膜の皮膜特性は低下する。

【0190】前記感熱層中に、塗布性を向上させるための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は前記感熱層の全固形分に対して0.01～1質量%であり、より好ましくは0.05～0.5質量%である。

【0191】本発明においては、サーマルタイプのレーザ直描型平版印刷版用感光層として、例えば、特開平9-90610号公報、特開平11-44956号公報、特開平11-84657号公報、特開平11-119418号公報、特開平11-119419号公報、特開平11-174681号公報、特開平11-218914号公報、特開平11-305435号公報、特開2000-25352号公報、特開2000-35666号公報、特開2000-108538号公報、特開2000-187318号公報、特願平11-143280号明細書、特願平11-169167号明細書、特願平11-190262号明細書、特願平11-209001号明細書、特願平11-240384号明細書に記載の感光層、記録層を適用することができる。

【0192】＜画像記録層A-2＞画像記録層A-2は、2層構造のポジ型感熱層であり、表面（露光面）に近い位置に設けられている感熱層と、支持体に近い側に設けられているアルカリ可溶性樹脂を含有する下層とを有する。これらの層は、いずれも水不溶性かつアルカリ可溶性の樹脂を含有し、かつ、上部に位置する感熱層は光を吸収して発熱する化合物を含有する。以下、この画像記録層A-2の各構成成分について説明する。

【0193】＜水不溶性かつアルカリ可溶性の樹脂＞感

熱層および下層に使用される水不溶性かつアルカリ可溶性の樹脂は、高分子中の主鎖および／または側鎖に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体またはこれらの混合物を包含する。本発明に用いられる下層および感熱層は、アルカリ可溶性高分子を含有するため、アルカリ性現像液に接触すると溶解する特性を有する。下層および感熱層に使用される水不溶性かつアルカリ可溶性の樹脂およびその添加量等は、上述した画像記録層A-1に用いられる「(A)アルカリ可溶性高分子化合物」の説明と同様である。

【0194】下層に用いられるアルカリ可溶性高分子化合物としては、アクリル樹脂が、緩衝作用を有する有機化合物と塩基とを主成分とするアルカリ現像液に対して下層の溶解性を良好に保持しうするため、現像時の画像形成の観点から好ましい。更に、このアクリル樹脂としてスルホアミド基を有するものが特に好ましい。また、感熱層に用いられるアルカリ可溶性高分子化合物としては、未露光部においては強い水素結合性を生じし、露光部においては一部の水素結合が容易に解除される点、および、非シリケート現像液に対して、未露光部と露光部との現像性の差が大きい点から、画像形成性が向上するため、フェニール性水酸基を有する樹脂が好ましい。中でも、ノボラック樹脂が好ましい。

【0195】＜光を吸収して発熱する化合物＞感熱層に用いられる光を吸収して発熱する化合物およびその添加量等は、上述した画像記録層A-1に用いられる「(C)光を吸収して発熱する化合物」の説明と同様である。

【0196】光を吸収して発熱する化合物は、感熱層のみならず、下層にも添加することができる。下層に光を吸収して発熱する化合物を添加することで下層も感熱層として機能させることができる。下層に含有される光を吸収して発熱する化合物は、感熱層に含有される光を吸収して発熱する化合物と同じであってもよく、異なってもよい。また、これらの光を吸収して発熱する化合物は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設け、そこへ添加してもよい。別の層とする場合、感熱層に隣接する層へ添加するのが好ましい。また、光を吸収して発熱する化合物とアルカリ可溶性高分子化合物とは同一の層に含まれるのが好ましいが、別の層でも構わない。

【0197】＜その他の成分＞下層および感熱層は、上記の必須成分以外に、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて、種々の添加剤を含有することができる。添加剤は下層のみに含有させてもよく、感熱層のみに含有させてもよく、両方の層に含有させてもよい。以下、添加剤の例を挙げて説明する。

【0198】例えば、熱分解性であり、分解しない状態ではアルカリ水可溶性高分子化合物の溶解性を実質的に低下させる物質を併用すると、画像部の現像液への溶解

阻止性の向上を図ることができるので、好ましい。そのような物質としては、例えば、オニウム塩、キノンジアジド類、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物、多官能アミン化合物が挙げられる。

【0199】オニウム塩としては、例えば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩が挙げられる。

【0200】中でも、好適なものとしては、例えば、S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974)、T. S. Balet al, *Polymer*, 21, 423 (1980) および特開平5-158230号公報に記載されているジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号明細書、同4,069,056号明細書および特開平3-140140号公報に記載されているアンモニウム塩、D. C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p. 478, Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号明細書および同4,069,056号明細書に記載されているホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号明細書、米国特許第339,049号明細書、同第410,201号明細書、特開平2-150848号公報および特開平2-296514号公報に記載されているヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14 (5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号明細書、同233,567号明細書、同297,443号明細書、同297,442号明細書、米国特許第4,933,377号明細書、同3,902,114号明細書、同410,201号明細書、同339,049号明細書、同4,760,013号明細書、同4,734,444号明細書、同2,833,827号明細書、独国特許第2,904,626号明細書、同3,60

4,580号明細書および同3,604,581号明細書に記載されているスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977) および J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979) に記載されているセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478, Tokyo, Oct (1988) に記載されているアルソニウム塩が挙げられる。

【0201】オニウム塩のなかでも、ジアゾニウム塩が特に好ましい。また、特に好適なジアゾニウム塩としては特開平5-158230号公報に記載されているものがあげられる。

【0202】オニウム塩の対イオンとしては、例えば、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-*o*-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸が挙げられる。中でも、六フッ化リン酸；トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸等のアルキル芳香族スルホン酸が好ましい。

【0203】キノンジアジド類としては、*o*-キノンジアジド化合物が好ましい。本発明に用いられる*o*-キノンジアジド化合物は、少なくとも1個の*o*-キノンジアジド基を有し、熱分解によりアルカリ可溶性を増す化合物であり、種々の構造の化合物を用いることができる。*o*-キノンジアジド化合物は、熱分解により結着剤の溶解抑制能を失わせること、および、*o*-キノンジアジド化合物自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により、感材系の溶解性を向上させる。

【0204】本発明に用いられる*o*-キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライター・システムズ」(John Wiley & Sons, Inc.) p. 339~352に記載されている化合物が使用できるが、特に、種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物または芳香族アミノ化合物と反応させた*o*-キノンジアジド化合物のスルホン酸エステルまたはスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されているようなベンゾキノ(1,2)-ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノ(1,2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロールアセトン樹脂とのエステ

ル、米国特許第3,046,120号明細書および同第3,188,210号明細書に記載されているベンゾキノーン(1,2)-ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノーン(1,2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に用いられる。

【0205】更に、ナフトキノーン(1,2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂またはクレゾールホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノーン(1,2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロールアセトン樹脂とのエステルも同様に好適に用いられる。そのほかにも、有用な α -キノンジアジド化合物が、数多くの特許に報告され、知られている。例えば、特開昭47-5303号公報、特開昭48-63802号公報、特開昭48-63803号公報、特開昭48-96575号公報、特開昭49-38701号公報、特開昭48-13354号公報、特公昭41-11222号公報、特公昭45-9610号公報、特公昭49-17481号公報、米国特許第2,797,213号明細書、同第3,454,400号明細書、同第3,544,323号明細書、同第3,573,917号明細書、同第3,674,495号明細書、同第3,785,825号明細書、英国特許第1,227,602号明細書、同第1,251,345号明細書、同第1,267,005号明細書、同第1,329,888号明細書、同第1,330,932号明細書および独国特許第854,890号明細書に記載されているものが挙げられる。

【0206】オニウム塩および α -キノンジアジド化合物のそれぞれの添加量は、添加される層の全固形分に対して、好ましくは1~50質量%、より好ましくは5~30質量%、特に好ましくは10~30質量%である。これらの化合物は単独で用いてもよく、2種以上の混合物として用いてもよい。

【0207】オニウム塩および α -キノンジアジド化合物以外の添加剤の添加量は、添加される層の全固形分に対して、好ましくは1~50質量%、更に好ましくは5~30質量%、特に好ましくは10~30質量%である。本発明において、添加剤とアルカリ可溶性高分子化合物とは、同一層へ含有させるのが好ましい。

【0208】また、下層および感熱層は、画像のディスクリミネーションや表面のキズに対する抵抗力を強化する目的で、特開2000-187318号公報に記載されているような、分子中に炭素数3~20のパーフルオロアルキル基を2または3個有する(メタ)アクリレート単量体を重合成分とする重合体を含有するのが好ましい。このような重合体は、下層および感熱層のいずれに含有させてもよいが、上部に位置する感熱層に含有させると、より効果的である。このような重合体の添加量は、添加される層の全固形分に対して、0.1~10質

量%であるのが好ましく、0.5~5質量%であるのがより好ましい。

【0209】また、下層および感熱層は、キズに対する抵抗性を付与する目的で、表面の静摩擦係数を低下させる化合物を含有することもできる。そのような化合物としては、例えば、米国特許第6,117,913号明細書に記載されているような、長鎖アルキルカルボン酸のエステルが挙げられる。このような化合物は、下層および感熱層のいずれに含有させてもよいが、上部に位置する感熱層に含有させると、より効果的である。このような化合物の添加量は、添加される層の全固形分に対して、0.1~10質量%であるのが好ましく、0.5~5質量%であるのがより好ましい。

【0210】また、下層および感熱層は、必要に応じて、低分子量の酸性基を有する化合物を含有していてもよい。酸性基としては、例えば、スルホン酸基、カルボキシ基、リン酸基が挙げられる。中でも、スルホン酸基を有する化合物が好ましい。具体的には、 p -トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等の芳香族スルホン酸類や、脂肪族スルホン酸類が挙げられる。このような化合物は、下層および感熱層のいずれに含有させてもよい。このような化合物の添加量は、添加される層の全固形分に対して、0.05~5質量%であるのが好ましく、0.1~3質量%であるのがより好ましい。5質量%より多いと、各層の現像液に対する溶解性が増加してしまう場合があるので、好ましくない。

【0211】また、下層および感熱層は、各層の溶解性を調節する目的で種々の溶解抑制剤を含有していてもよい。溶解抑制剤としては、特開平11-119418号公報に記載されているようなジスルホン化合物またはスルホン化合物が好適に用いられる。具体的には、4,4'-ビスヒドロキシフェニルスルホンが好適に例示される。溶解抑制剤は、下層および感熱層のいずれに含有させてもよい。溶解抑制剤の添加量は、添加される層の全固形分に対して、0.05~20質量%であるのが好ましく、0.5~10質量%であるのがより好ましい。

【0212】また、下層および感熱層は、更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を含有することもできる。環状酸無水物類、フェノール類および有機酸類ならびにそれらの添加量等は、上述した画像記録層A-1に用いられる「(D)その他の成分」の説明と同様である。

【0213】また、下層および感熱層は、現像条件の変化に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報および特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報および特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤、欧州特許出願公開第950,517号明細書に記載されているようなシロキサン系化合物、特開平11-288093号

公報に記載されているようなフッ素含有のモノマー共重合体を含有することができる。

【0214】非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の具体例としては、上述した画像記録層A-1に用いられる「(D)その他の成分」で列挙したものと同様のものが挙げられる。シロキサン系化合物としては、ジメチルシロキサンとポリアルキレンオキシドのブロック共重合体が好ましく、具体例として、チッソ社製のDBE-224、DBE-621、DBE-712、DBP-732、DBP-534、独Tegoco社製のTegoco G11ide100等のポリアルキレンオキシド変性シリコーンが挙げられる。上記非イオン界面活性剤、両性界面活性剤およびシロキサン系化合物の添加量は、それぞれ、添加される層の全固形分に対して、0.05~15質量%であるのが好ましく、0.1~5質量%であるのがより好ましい。

【0215】また、下層および感熱層は、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を含有することができる。焼き出し剤および画像着色剤それらの添加量等は、上述した画像記録層A-1に用いられる「(D)その他の成分」の説明と同様である。

【0216】また、下層および感熱層は、塗膜の柔軟性等を付与するために、必要に応じ、可塑剤を含有することができる。可塑剤の具体例としては、上述した画像記録層A-1に用いられる「(D)その他の成分」で列挙したものと同様のものが挙げられる。

【0217】下層および感熱層は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、上記平版印刷版用支持体上に塗布することにより製造することができる。ここで使用する溶媒としては、上述した画像記録層A-1に用いられる「(D)その他の成分」で列挙したものと同様のものが挙げられる。これらの溶媒は単独でまたは混合して使用される。

【0218】溶剤は、感熱層に用いられるアルカリ可溶性高分子化合物と下層に用いられるアルカリ可溶性高分子化合物に対して、溶解性の異なるものであるのが好ましい。下層を塗布した後、それに隣接して、上層である感熱層を塗布する際、上層の塗布溶剤として下層のアルカリ可溶性高分子化合物を溶解させる溶剤を用いると、層界面での混合が無視できなくなり、極端な場合、重層にならず均一な単一層になってしまうことがある。このように、隣接する二つの層の界面で混合が生じたり、互いに相溶したりして均一層のような挙動を示す場合、二層を有することによる本発明の平版印刷版原版の効果が損なわれるおそれがあり、好ましくない。このため、感熱層を塗布するのに用いる溶剤は、下層に含まれるアルカリ可溶性高分子化合物に対する貧溶剤であるのが好ましい。

【0219】各層を塗布する場合の溶媒中の上記成分

(添加剤を含む全固形分)の濃度は、好ましくは1~50質量%である。

【0220】また、塗布乾燥後に得られる支持体上の下層および感熱層の塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、感熱層は0.05~1.0g/m²であるのが好ましく、また、下層は0.3~3.0g/m²であるのが好ましい。感熱層の塗布量が0.05g/m²未満である場合には、画像形成性が低下する場合があり、また、1.0g/m²を超えると感度が低下する可能性がある。また、下層の塗布量が0.3g/m²未満である場合、および、3.0g/m²を超える場合には、いずれも画像形成性が低下する傾向がある。また、下層および感熱層の塗布量は、二層の合計で0.5~3.0g/m²であるのが好ましい。二層の合計の塗布量が0.5g/m²未満であると皮膜特性が低下する場合があり、3.0g/m²を超えると感度が低下する傾向にある。塗布量が少なくなるにつれて、見掛けの感度は大きくなるが、感光膜の皮膜特性は低下する。

【0221】塗布する方法としては、種々の方法を用いることができ、上述した画像記録層A-1の場合と同様のものが挙げられる。

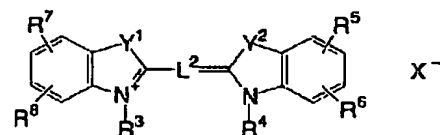
【0222】また、下層および感熱層は、塗布性を向上させるための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を含有することができる。塗布性を向上させるための界面活性剤の添加量は、添加される層の全固形分に対して、0.01~1質量%であるのが好ましく、0.05~0.5質量%であるのがより好ましい。

【0223】<画像記録層A-3>画像記録層A-3は、下記一般式(I)で表されるシアニン色素と、水不溶性かつアルカリ可溶性の樹脂とを含有する。画像記録層A-3を有する平版印刷版原版は、例えば、これらの成分を含有する感光性組成物を、沸点が100℃未満の溶剤を80%以上含有する溶剤系に溶解させ、または分散させた感光層塗布液を、アルミニウム支持体上に塗布し乾燥させ、感光層を形成させて得られる。

【0224】

【化23】

一般式(I)



【0225】式中、Y¹ および Y² は、それぞれ独立して、ジアルキルメチレン基または硫黄原子を示す。R³ および R⁴ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基またはフェニル基を示す。L² は、置換基を有していてもよい、トリメチン基、ペンタメチン基またはヘプタメチン

基を示し、ペンタメチン基またはヘプタメチン基上の二つの置換基が互いに連結して炭素数5～7のシクロアルケン環を形成していてもよい。 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を有していてもよい、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基もしくはアリール基を示す。 R^5 と R^6 、および、 R^7 と R^8 は、それぞれ結合して環構造を形成していてもよい。 X^- はアニオンを示す。

【0226】前記一般式(I)中、 Y^1 および Y^2 は、それぞれ独立して、ジアルキルメチレン基または硫黄原子を示す。ジアルキルメチレン基におけるアルキル基としては、炭素原子数1～12程度のものが好ましく、二つのアルキル基は同一であっても異なってもよい。 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、炭素原子数1～12のアルキル基、炭素原子数1～12のアルケニル基、炭素原子数1～12のアルキニル基またはフェニル基を示す。これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。 L^2 は置換基を有していてもよい、トリメチン基、ペンタメチン基またはヘプタメチン基を示し、ペンタメチン基またはヘプタメチン基上の二つの置換基が互いに連結して

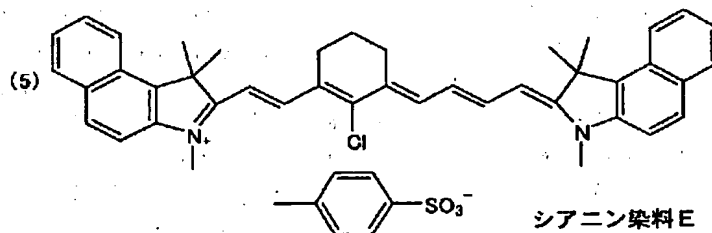
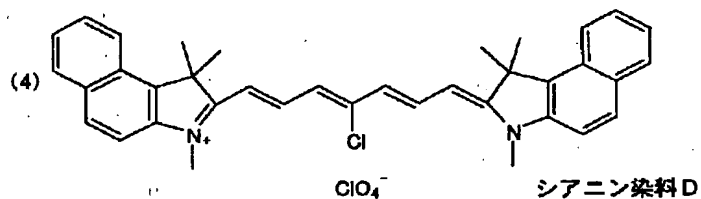
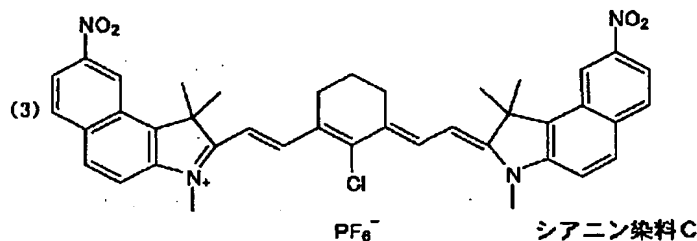
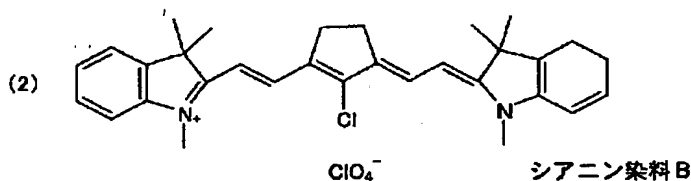
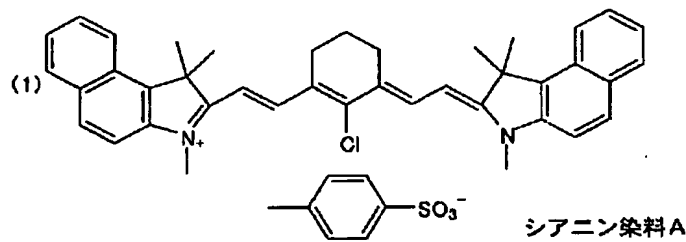
炭素数5～7のシクロアルケン環を形成していてもよい。ここで、 L^2 が置換基を有する場合、置換基としては、ハロゲン原子、炭素原子数1～8のアルキル基等が挙げられる。 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を有していてもよい、炭素数1～12のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基を示す。 R^5 と R^6 、および、 R^7 と R^8 は、それぞれ結合して環構造を形成していてもよい。 $R^5 \sim R^8$ としては、具体的には、水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。

【0227】 X^- はアニオンを示す。なお、 $R^3 \sim R^8$ 上にアニオン性の置換基を有する場合には、 X^- は存在しなくてもよい。

【0228】以下に、一般式(I)で表されるシアニン色素の具体例を示すが、本発明はこれに制限されるものではない。

【0229】

【化24】



【0230】前記シアニン色素は、感光層を構成する組成物の全固形分中、1～20質量％であるのが好ましい。また、感光層中には、本発明の効果を損なわない限りにおいて、後述する公知の光熱変換剤を併用することもできる。

【0231】つぎに、感光層を形成する際に用いられる溶剤系について説明する。塗布液溶剤中、沸点が200℃未満の溶剤中に占める沸点が100℃未満の溶剤の割合が80質量％以上であることを要し、90質量％以上であるのが好ましく、塗布液溶剤のすべてが沸点100℃未満の溶剤であるのがより好ましい。

【0232】感光層塗布液に使用される沸点100℃未満の溶剤としては以下のものが例示されるが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、溶剤名の後の括弧内に代表的な沸点(℃)を記載する。

メタノール(65.0)、エタノール(78.5)、n

プロパノール(97.3)、イソプロパノール(82.3)等のアルコール類；テトラヒドロフラン(66)、ジオキソラン(74)、メチルジオキソラン(81)等のエーテル類；アセトン(56)、メチルエチルケトン(79.6)等のケトン類；酢酸エチル(77)、酢酸イソプロピル(88.7)等のエステル類；n-ヘキサン(68.7)、シクロヘキサン(80.7)、n-ヘプタン(98.4)等の炭化水素類。中でも、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン、酢酸エチル等が好ましい。

【0233】また、本発明に用いられる溶剤系において、沸点が100℃以上のものであっても、所定量であれば、沸点100℃未満の溶剤と混合して使用することにより好適に用いることができる。前記沸点100℃未満の溶剤と併用する沸点が100℃以上の溶剤としては、例えば、以下のものが例示される。

n-ブタノール(117.7)、イソブタノール(108.3)、2-メチル-2-ブタノール(101.8)、2-エチル-2-ブタノール(147)、2,4-ジメチル-3-ペンタノール(140)、n-ヘキサノール(160)、シクロヘキサノール(161.1)、1-オクタノール(195.2)等のアルコール類; 3-メトキシ-3-メチルブタノール(174)、1-メトキシ-2-プロパノール(120.6)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(190)、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル(243)、プロピレングリコールモノブチルエーテル(170.2)、プロピレングリコールモノメチルアセテート(146)、メチルカルビトール(193.6)、エチルカルビトール(202.8)等のエーテル類; メチルプロピルケトン(102)、メチルイソブチルケトン(115.1)、メチルアミルケトン(151)、ジエチルケトン(102.8)、3-ヒドロキシ-2-ブタノン(148)、4-ヒドロキシ-2-ブタノン(182)、シクロペンタノン(129)、シクロヘキサノン(155.4)、ジアセトンアルコール(169.2)等のケトン類; 乳酸メチル(144.8)、乳酸エチル(157)、乳酸ブチル(188)、酢酸n-プロピル(102)、酢酸n-ブチル(126.6)、酪酸メチル(102.3)、酪酸エチル(120)、酪酸ブチル(166.4)、γ-ブチロラクトン(206)、等のエステル類; n-オクタン(125.27)、トルエン(110.6)、キシレン(139)等の炭化水素類; 水(100); ジメチルジグリコール(162)。

【0234】これら溶剤は、単独でまたは2種以上混合して用いられる。いずれの溶剤を使用するかは、感光性組成物に使用される成分の溶解性、分散性等を考慮して選択し、適当な溶媒に適当な濃度で溶解させ、または分散させて感光層塗布液を調整するが、このとき、溶剤系中100℃未満の溶剤が占める割合が80質量%未満にならないように調整する必要がある。塗布液濃度は特に限定されないが、固形分濃度が2~50質量%であるのが一般的である。

【0235】感光層塗布液は支持体に塗布、乾燥され、感光層が形成されるが、感光層塗布液を支持体上に塗布する方法には特に制限はなく、従来公知の方法を適宜選択して実施することができる。例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布、カーテン塗布が挙げられる。

【0236】感光層の塗布量は、主に、感光層の感度、現像性、露光膜の強度および耐刷性に影響を及ぼすため、用途に応じ適宜選択するのが好ましい。塗布量(被覆量)が少なすぎる場合には、耐刷性が十分でなくなる。一方、塗布量が多すぎる場合には、感度が下がり、露光に時間がかかるうえ、現像処理にもより長い時間を要するため好ましくない。本発明においては、乾燥後被

覆量が0.1~7g/cm²であるのが好ましく、0.2~5g/cm²であるのがより好ましく、0.5~3g/cm²であるのが更に好ましい。

【0237】感光層塗布後の乾燥温度は60℃以上250℃未満であるのが好ましく、80℃以上200℃未満であるのがより好ましく、90℃以上180℃未満であるのが更に好ましい。また、乾燥時間は20秒以上5分未満であるのが好ましく、25秒以上4分未満であるのがより好ましく、30秒以上3分未満であるのが更に好ましい。塗布温度が60℃未満であったり、乾燥時間が20秒未満であったりすると、残留溶剤が大量に残ってしまい感度が低下するおそれがある。また、塗布温度が250℃以上であったり、乾燥時間が5分以上であったりすると、エネルギー消費量のわりに残留溶剤の減少効果は向上しない。本発明においては、特に加熱により劣化しやすい成分を含有しないため、通常、公知の乾燥温度または乾燥時間の上限までの加熱であれば特に問題はない。

【0238】本発明においては、この形成された感光層中に含まれる残留溶剤中の沸点が200℃未満の溶剤中に占める沸点が100℃未満の溶剤の割合が50%以上であるのが好ましく、70%以上であるのがより好ましい。残存溶媒の量の測定方法としては、測定精度の観点からガスクロマトグラフ法が好ましいが、感光層中に含まれる他の成分との関連で、溶媒中、沸点が220℃未満のもののみが正確に検知される。しかしながら、前記塗布溶剤の例示からも明らかなように、沸点220℃以上の高沸点溶剤を使用することは通常ほとんどないため、本発明においては、残留溶剤中の沸点が200℃未満の溶剤中に占める沸点が100℃未満の溶剤の割合を測定して目安とする。ここで、残留溶媒中の沸点が100℃未満の溶剤の割合が50%未満であると、残留した高沸点溶媒の影響により、特に厚みの大きいアルミニウム支持体を用いる場合、現像性に劣る傾向が見られ、好ましくない。

【0239】画像記録層A-3に用いられる水不溶性かつアルカリ可溶性の樹脂およびその添加量等は、上述した画像記録層A-1に用いられる「(A)アルカリ可溶性高分子化合物」の説明と同様である。

【0240】画像記録層A-3は、前記シアニン色素を含有するが、露光に対する感度向上の観点から、感光層中に他の光を吸収して発熱する化合物(光熱変換剤)を含有することもできる。他の光を吸収して発熱する化合物およびその添加量等は、上述した画像記録層A-1に用いられる「(C)光を吸収して発熱する化合物」の説明と同様である。

【0241】画像記録層A-3には、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。そのような添加剤としては、オニウム塩、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物、多官能アミン化合物

が挙げられる。これらについての説明は、画像記録層A-2の「＜その他の成分＞」においてした説明と同様である。これらを添加すると、アルカリ水可溶性高分子の現像液への溶解阻止機能を向上させることができるので好ましい。

【0242】また、更に、感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。環状酸無水物類、フェノール類および有機酸類ならびにそれらの添加量等は、上述した画像記録層A-1に用いられる「(D) その他の成分」の説明と同様である。

【0243】また、画像記録層A-3には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の具体例としては、上述した画像記録層A-1に用いられる「(D) その他の成分」で列挙したものと同様のものが挙げられる。

【0244】画像記録層A-3には、塗布性を良好化するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全印刷版材料の0.01~1質量%更に好ましくは0.05~0.5質量%である。

【0245】画像記録層A-3には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。焼き出し剤および画像着色剤それらの添加量等は、上述した画像記録層A-1に用いられる「(D) その他の成分」の説明と同様である。

【0246】画像記録層A-3には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。可塑剤の具体例としては、上述した画像記録層A-1に用いられる「(D) その他の成分」で列挙したものと同様のものが挙げられる。

【0247】更に、これら以外にも、エポキシ化合物、ビニルエーテル類、更には特開平8-276558号公報に記載のヒドロキシメチル基を有するフェノール化合物、アルコキシメチル基を有するフェノール化合物および本願出願人が先に提案した特願平9-328937号明細書（特開平11-160860号公報）に記載のアルカリ溶解抑制作用を有する架橋性化合物等を目的に応じて適宜添加することができる。

【0248】画像記録層A-3を有する平版印刷版原版は、感光層塗布液や、保護層等の所望の層の塗布液用成分を溶媒に溶かして、アルミニウム支持体上に塗布することにより製造することができる。感光層の塗布溶媒は

上述した通りであるが、保護層、バックコート層等では、使用する成分に応じて公知の溶剤を適宜選択して用いることができる。

【0249】＜画像記録層B＞画像記録層Bは、サーマルネガ画像記録層である。例えば、以下の画像記録層B-1およびB-2が挙げられる。

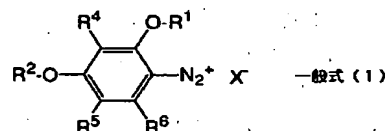
【0250】＜画像記録層B-1＞画像記録層B-1は、少なくとも特定のジアゾニウム塩と、赤外線吸収剤と、酸により架橋する架橋剤と、バインダーとを含有することを特徴とする画像記録材料である。

【0251】この画像記録層B-1を用いた平版印刷用原版においては、赤外線を放射する固体レーザまたは半導体レーザにより付与されたエネルギーが、赤外線吸収剤によって熱エネルギーに変換され、その熱によってジアゾニウム塩が分解することによって画像が形成されるものである。即ち、ジアゾニウム塩の分解により生ずる酸が、酸により架橋する架橋剤とバインダーとの架橋反応を促進することにより画像記録、即ち、記録材料の製版が行われるものである。一般式(1)に示すジアゾニウム塩を用いることにより、特に、保存安定性に優れた画像記録材料を提供することができるものである。

【0252】画像記録層B-1に用いられるジアゾニウム塩は、下記一般式(1)で示されるものである。

【0253】

【化25】



【0254】式中、R¹ およびR² は、それぞれ独立して炭素数20以下の置換または未置換の炭化水素基を表す。R⁴ およびR⁵ は、それぞれ独立して水素原子または炭素数20以下の置換もしくは未置換の炭化水素基を表す。R⁶ は、水素原子または炭素数20以下の置換もしくは未置換のアルキルオキシ基、アリールオキシ基もしくはアラルキルオキシ基を示す。X⁻ は、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、ClO₄⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、AsF₆⁻、アルキルスルホン酸イオンおよびアリールスルホン酸イオンからなる群から選ばれるカウンターアニオンを表す。

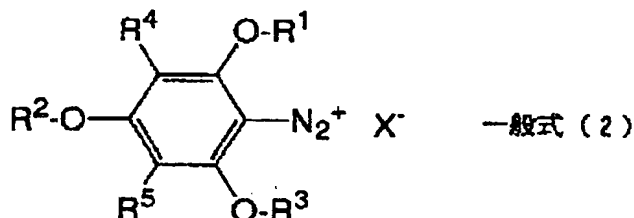
【0255】上記一般式(1)について、更に詳細に説明する。上記一般式(1)において、式中、R¹ およびR² は、それぞれ独立して炭素数1~12の直鎖、分枝もしくは脂環式のアラルキル基、炭素数6~10の芳香環、または、炭素数7~12のアラルキル基であるのが好ましく、R⁴ およびR⁵ は、それぞれ独立して水素原子または炭素数1~10の直鎖、分枝もしくは脂環式のアラルキル基であるのが好ましく、R⁶ は、水素原子または炭素数1~12の直鎖、分枝もしくは脂環式のアラルキ

ルオキシ基、炭素数6～10のアリールオキシ基もしくは炭素数7～12のアラルキルオキシ基であるのが好ましい。上記一般式(1)で表されるジアゾニウム塩の中でも、特に好ましいものとして、前記式中 R^6 がアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基等*

*の $-OR^3$ である、下記一般式(2)で示されるものが挙げられる。

【0256】

【化26】



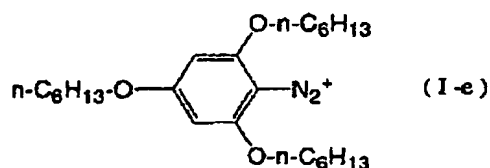
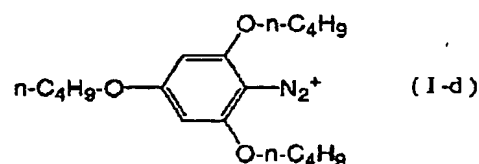
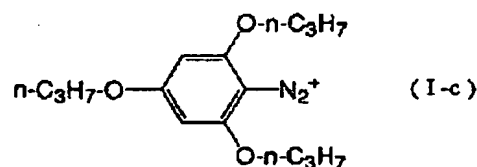
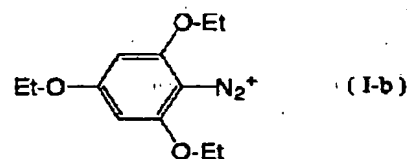
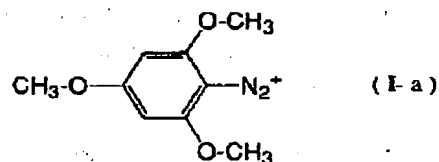
【0257】式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して炭素数1～12の直鎖、分枝もしくは脂環式のアルキル基、炭素数6～10の芳香環、または、炭素数7～12のアラルキル基を示す。 R^4 および R^5 は、それぞれ独立して水素原子または炭素数1～10の直鎖、分枝もしくは脂環式のアルキル基を表す。 X^- は、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、アルキルスルホン酸イオンおよびアリールスルホン酸イオンからなる群から選ばれるカウンターアニオンを表す。一般式(2)において R^1 、 R^2 および R^3 で表される炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、アリル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基等のアルキル基；ビニル基、1-メチルビニル基、2-フェニルビニル基等のアルケニル基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ドデシルフェニル基、フェニルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等のアリール基が挙げられる。

表される炭化水素基と同様の置換基を挙げることができる。

【0259】一般式(1)および更にその好ましい態様である一般式(2)で表されるジアゾニウム塩のカチオン部としては、具体的には下記構造で示されるジアゾニウムイオンが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、下記構造のうち、好ましい態様である一般式(2)で表されるジアゾニウム塩の具体例はIの符号を付して示す。

【0260】

【化27】



【0258】これらの炭化水素基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アニリノ基、アセトアミド基等の置換基を有していてもよい。置換基を有する炭化水素基の具体例としては、トリフルオロメチル基、2-メトキシエチル基、10-カンファーニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、ヨードフェニル基、メトキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基、フェノキシフェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、カルボキシフェニル基、アニリノフェニル基、アニリノカルボニルフェニル基、モルホリノフェニル基、フェニルアゾフェニル基、メトキシナフチル基、ヒドロキシナフチル基、ニトロナフチル基、ジメトキシアントラセニル基、ジエトキシアントラセニル基、アントラキノニル基が挙げられる。また、 R^4 および R^5 が炭化水素基を表す場合には、上記 R^1 、 R^2 および R^3 で

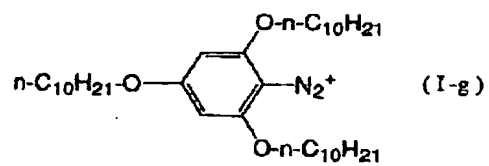
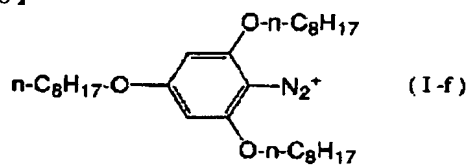
【0261】

91

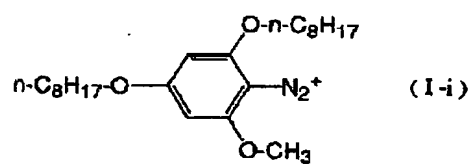
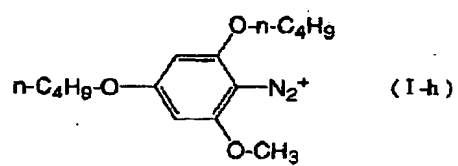
【化 28】

【0262】

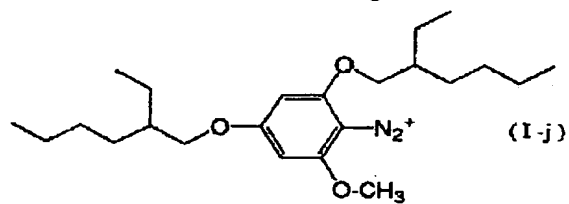
【化 29】

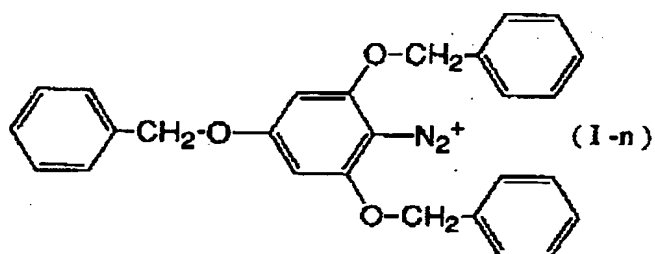
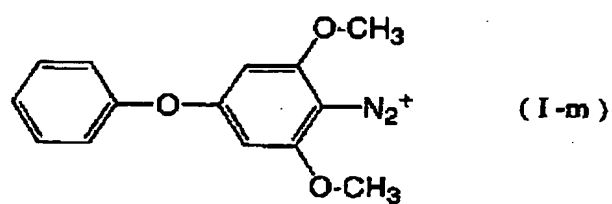
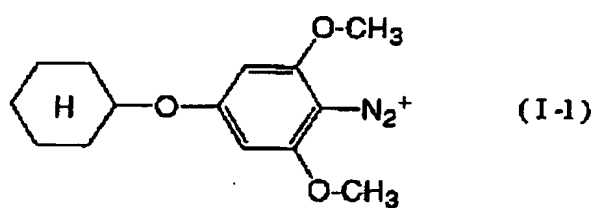
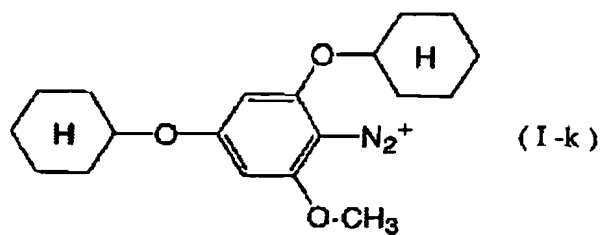


10

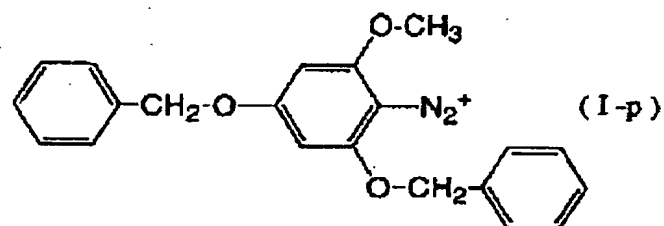
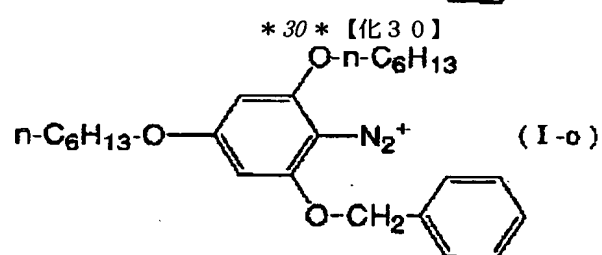


20



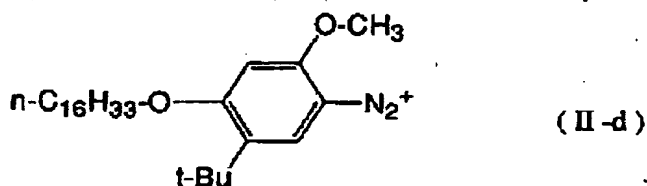
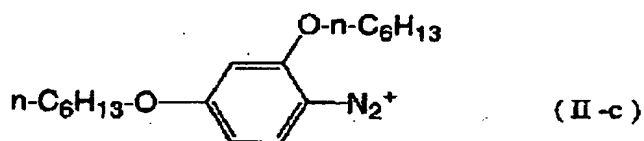
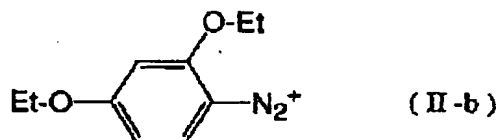
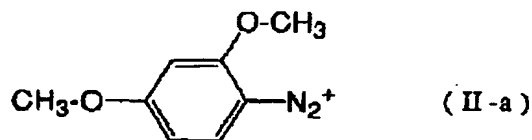


【0263】



【0264】

【化31】



【0265】一方、これらのジアゾニウム塩のカウンターアニオンとして良好に用いられるアニオンとしては、1) F、2) Cl、3) Br、4) I、5) ClO₄、6) BF₄、7) PF₆、8) SbF₆、9) AsF₆等の無機イオン；アルキルスルホン酸イオン、アリールスルホン酸イオン等のスルホン酸イオンが挙げられる。好ましいスルホン酸イオンとしては、11) メタンスルホネート、12) エタンスルホネート、13) 1-プロパンスルホネート、14) 2-プロパンスルホネート、15) n-ブタンスルホネート、16) アリルスルホネート、17) 10-カンファースルホネート、18) トリフルオロメタンスルホネート、19) ペンタフルオロエタンスルホネート、20) ベンゼンスルホネート、21) p-トルエンスルホネート、22) 3-メトキシベンゼンスルホネート、23) 4-メトキシベンゼンスルホネート、24) 4-ヒドロキシベンゼンスルホネート、25) 4-クロロベンゼンスルホネート、26) 3-ニトロベンゼンスルホネート、27) 4-ニトロベンゼンスルホネート、28) 4-アセチルベンゼンスルホネート、29) ペンタフルオロベンゼンスルホネート、30) 4-ドデシルベンゼンスルホネート、

【0266】31) メシチレンスルホネート、32) 2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホネート、33) 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホネート、34) イソフタル酸ジメチル-5-

スルホネート、35) ジフェニルアミン-4-スルホネート、36) 1-ナフタレンスルホネート、37) 2-ナフタレンスルホネート、38) 2-ナフトール-6-スルホネート、39) 2-ナフトール-7-スルホネート、40) アントラキノン-1-スルホネート、41) アントラキノン-2-スルホネート、42) 9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホネート、43) 9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、44) キノリン-8-スルホネート、45) 8-ヒドロキシキノリン-5-スルホネート、46) 8-アニリノ-ナフタレン-1-スルホネートなどが挙げられる。

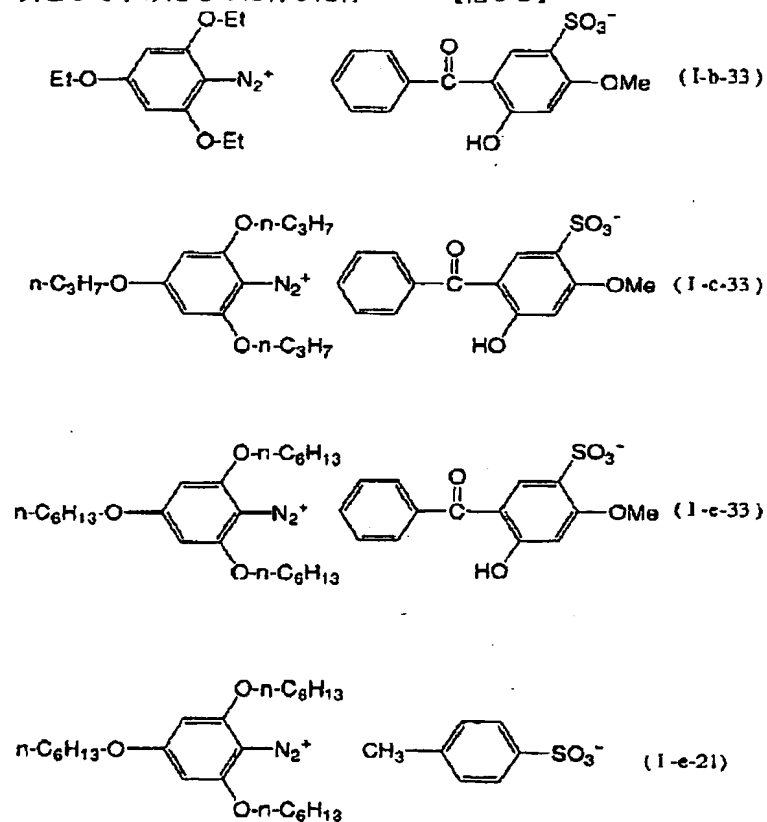
【0267】また、以下に例示する51) m-ベンゼンジスルホネート、52) ベンズアルデヒド-2,4-ジスルホネート、53) 1,5-ナフタレンジスルホネート、54) 2,6-ナフタレンジスルホネート、55) 2,7-ナフタレンジスルホネート、56) アントラキノン-1,5-ジスルホネート、57) アントラキノン-1,8-ジスルホネート、58) アントラキノン-2,6-ジスルホネート、59) 9,10-ジメトキシアントラセン-2,6-ジスルホネート、60) 9,10-ジエトキシアントラセン-2,6-ジスルホネート、61) ドデシルジフェニルエーテルジスルホネートなどのジスルホネート類と、ジアゾニウム塩カチオン2当量との塩も用いることができる。

【0268】本発明に用いられる上記ジアゾニウム塩の具体例を以下に示す。なお、各化合物例の後に示された番号は、前二つの項（ローマ数字とアルファベットの小文字、例えば、「I-b」）が、前述のジアゾニウム塩のカチオン部の好ましい例として挙げたものに付した符*

*号を示し、最終項（アラビア数字、例えば、「33」）が前述のカウンターアニオンの好ましい例として挙げたものの番号を示すものである。

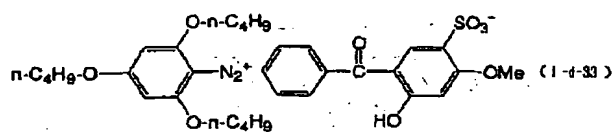
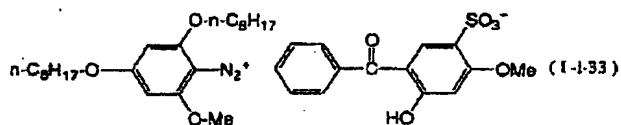
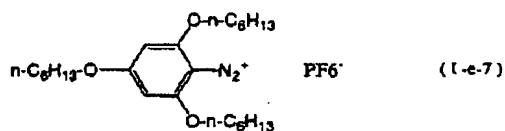
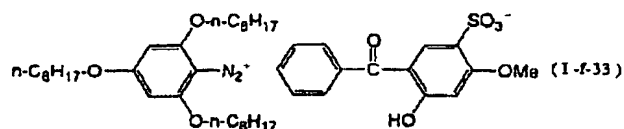
【0269】

【化32】



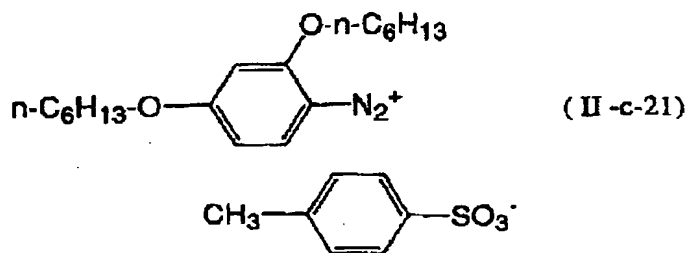
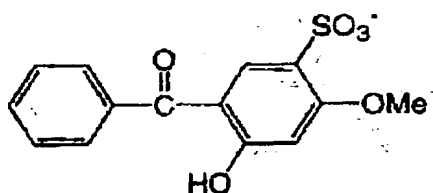
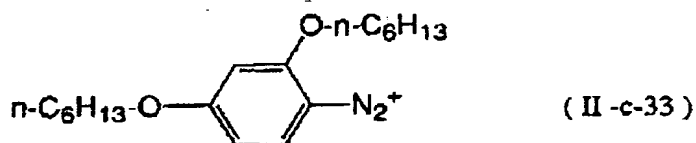
【0270】

30 【化33】



【0271】

* * 【化34】



【0272】画像記録層B-1に用いられる赤外線吸収 50 剤（光を吸収して発熱する化合物）およびその添加量等

は、上述した画像記録層A-1に用いられる「(C)光を吸収して発熱する化合物」の説明と同様である。

【0273】画像記録層B-1に用いられる酸により架橋する架橋剤（以下「酸架橋剤」または単に「架橋剤」ともいう。）としては、例えば、(i)アルコキシメチル基またはヒドロキシメチル基で置換された芳香族化合物、(ii)N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基またはN-アシルオキシメチル基を有する化合物、(iii)エポキシ化合物が挙げられる。以下、これらについて詳細に説明する。

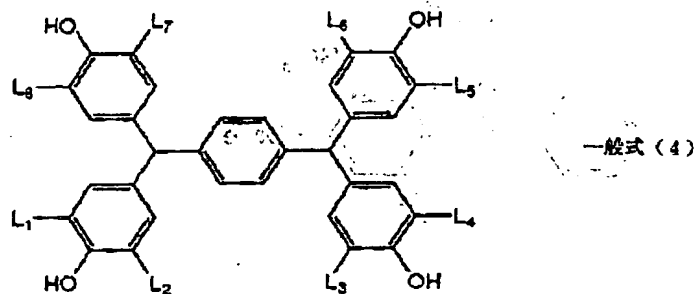
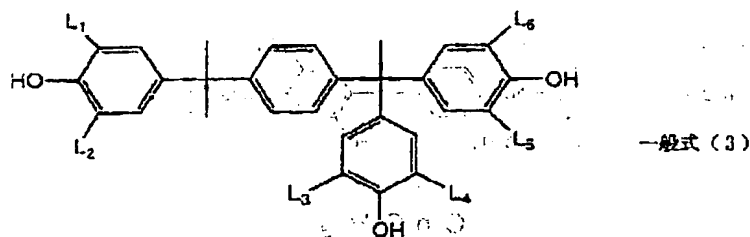
【0274】(i)アルコキシメチル基またはヒドロキシメチル基で置換された芳香族化合物としては、例えば、ヒドロキシメチル基、アセトキシメチル基またはアルコキシメチル基でポリ置換されている芳香族化合物および複素環化合物が挙げられる。ただし、レゾール樹脂として知られるフェノール類とアルデヒド類とを塩基性*

*条件下で重縮合させた樹脂状の化合物は含まない。レゾール樹脂は架橋性に優れるものの、熱安定性が十分でなく、特に感光性の材料に含有させて高温下に長期間保存した場合、均一な現像が困難となるため、好ましくない。

【0275】ヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基でポリ置換された芳香族化合物および複素環化合物の中では、ヒドロキシ基に隣接する位置にヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を有する化合物が好適に例示される。アルコキシメチル基を用いる場合は、アルコキシメチル基が炭素数18以下の化合物であるのが好ましい。特に好ましい例として下記一般式(3)～(6)で表される化合物を挙げることができる。

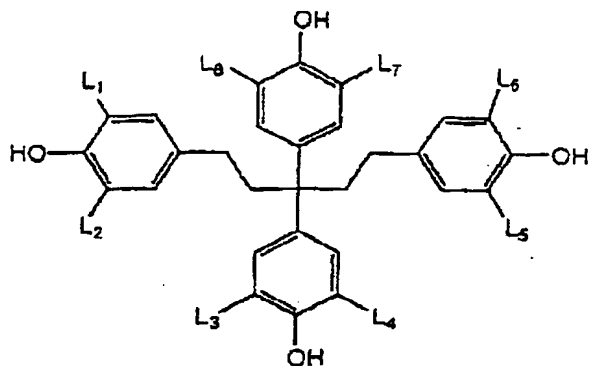
【0276】

【化35】

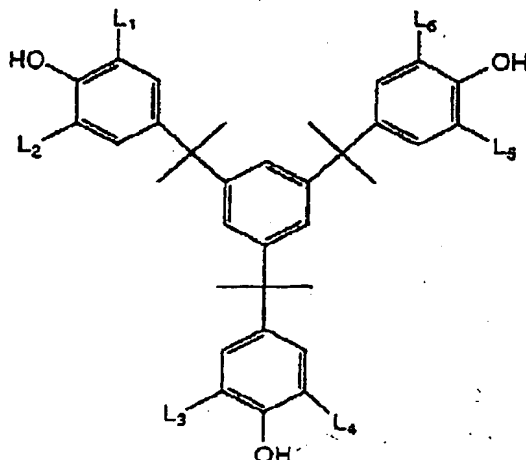


【0277】

【化36】



一般式(5)



一般式(6)

【0278】前記各式中、 $L_1 \sim L_8$ はそれぞれ独立してメトキシメチル基、エトキシメチル基等のように炭素数18以下のアルコキシ基で置換されたヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を示す。これらは架橋効率がよく、耐刷性を向上させることができる点で好ましい。上記に例示された架橋性化合物は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0279】(ii) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基またはN-アシルオキシメチル基を有する化合物としては、欧州特許公開（以下、EP-Aと記載する）第0,133,216号、西独特許第3,634,671号明細書および同第3,711,264号明細書に記載されている単量体およびオリゴマーメラミン-ホルムアルデヒド縮合物ならびに尿素-ホルムアルデヒド縮合物、EP-A第0,212,482号に記載されているアルコキシ置換化合物等が挙げられる。更に好ましい例としては、少なくとも2個の遊離N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基またはN-アシルオキシメチル基を有するメラミン-ホルムアルデヒド誘導体が挙げられる。中でも、N-アルコキシメチル誘導体が特に好ましい。

【0280】(iii) エポキシ化合物としては、一つ

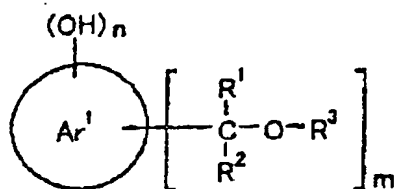
以上のエポキシ基を含む、モノマー、ダイマー、オリゴマーまたはポリマー状のエポキシ化合物を挙げることができる。例えば、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応生成物、低分子量フェノール-ホルムアルデヒド樹脂とエピクロロヒドリンとの反応生成物が挙げられる。その他、米国特許第4,026,705号明細書、英国特許第1,539,192号明細書に記載され、使用されているエポキシ樹脂を挙げることができる。

【0281】以上の(i)～(iii)の本発明に用いることのできる架橋剤は、画像記録材料全固形分に対し、5～80質量%、好ましくは10～75質量%、特に好ましくは20～70質量%の範囲で添加される。架橋剤の添加量が5質量%未満であると得られる画像記録材料の感光層の耐久性が悪化する場合がある。また、80質量%を超えると保存時の安定性の観点から好ましくない。

【0282】本発明では、架橋剤として、(iv)下記一般式(7)で表されるフェノール誘導体を使用することも好ましい。

【0283】

【化37】



一般式 (7)

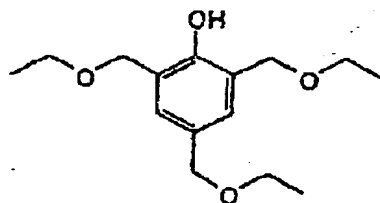
【0284】上記式中、 Ar^1 は、置換基を有しているもよい芳香族炭化水素環を示す。原料の入手の容易性から、芳香族炭化水素環は、ベンゼン環、ナフタレン環またはアントラセン環であるのが好ましい。また、好ましい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、炭素数12個以下の炭化水素基、炭素数12個以下のアルコキシ基、炭素数12個以下のアルキルチオ基、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基が挙げられる。感度が高いという理由で、 Ar^1 としては、置換基を有していないベンゼン環またはナフタレン環、ハロゲン原子、炭素数6個以下の炭化水素基、炭素数6個以下のアルコキシ基、炭素数6個以下のアルキルチオ基、ニトロ基等を置換基として有するベンゼン環またはナフタレン環が特に好ましい。 R^1 および R^2 は、それぞれ同じであっても異なってもよく、水素原子または炭素数12個以下

の炭化水素基を示す。合成が容易であるという理由から、 R^1 および R^2 は、水素原子またはメチル基であるのが特に好ましい。 R^3 は、水素原子または炭素数12個以下の炭化水素基を示す。感度が高いという理由で、 R^3 は、メチル基、エチル基、プロピル基、シクロヘキシル基、ベンジル基等の炭素数7個以下の炭化水素基であるのが特に好ましい。 m は、2~4の整数を示す。 n は、1~3の整数を示す。

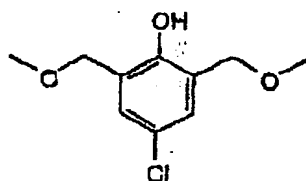
【0285】本発明において好適に用いられる上記一般式(7)で表されるフェノール誘導体の具体例(架橋剤 [KZ-1] ~ [KZ-8])を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0286】

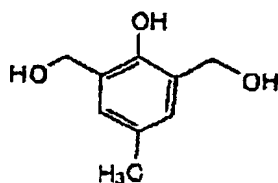
【化38】



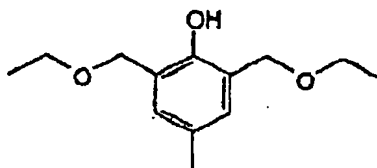
[KZ-1]



[KZ-2]



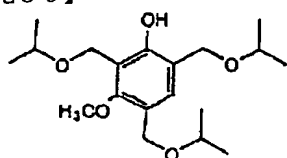
[KZ-3]



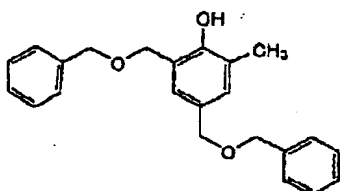
[KZ-4]

【0287】

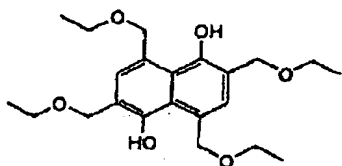
【化39】



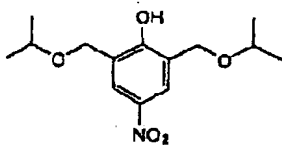
[KZ-5]



[KZ-6]



[KZ-7]



[KZ-8]

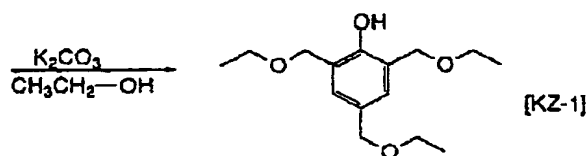
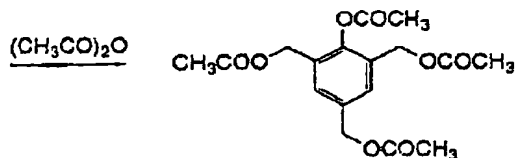
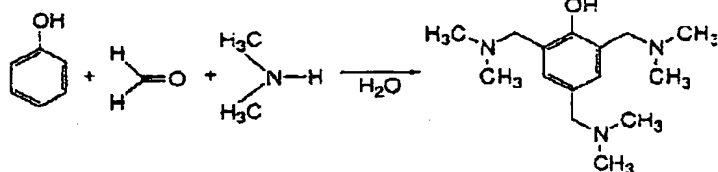
* 【0288】これらのフェノール誘導体は、従来公知の方法により合成できる。例えば、[KZ-1]は、フェノールと、ホルムアルデヒドと、ジメチルアミン、モルホリン等の第二級アミンとを反応させ、トリ（ジアルキルアミノメチル）フェノールとし、つぎに無水酢酸と反応させ、更に炭酸カリウム等の弱アルカリ存在下、エタノールと反応させることにより、下記反応式【1】に表す経路で合成することができる。

【0289】反応式【1】

10 【0290】

【化40】

20



[KZ-1]

【0291】フェノール誘導体は、更に、別の方法によっても合成できる。例えば、[KZ-1]は、フェノールとホルムアルデヒドまたはパラホルムアルデヒドとを、KOH等のアルカリ存在下に反応させ、2, 4, 6

トリヒドロキシメチルフェノールとし、引き続き硫酸等の酸存在下、エタノールと反応させることにより、下記反応式【2】に表す経路でも合成することができる。

【0292】反応式【2】

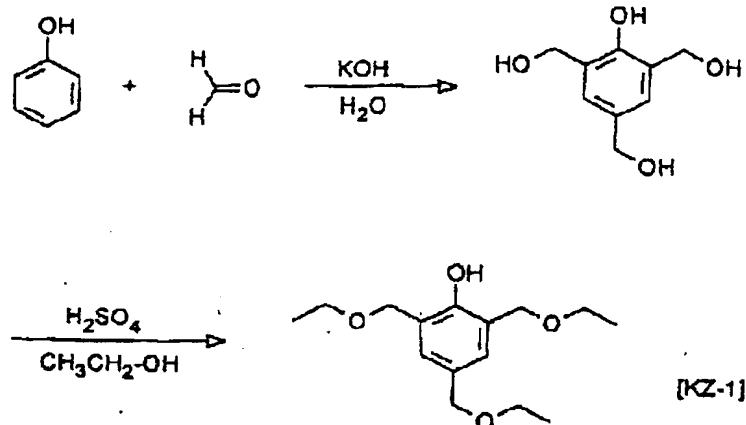
50

109

110

【0293】

* * 【化41】



[KZ-1]

【0294】これらのフェノール誘導体は単独で使用してもよく、また2種類以上を組み合わせ使用してもよい。また、これらのフェノール誘導体を合成する際、フェノール誘導体同士が縮合して2量体や3量体等の不純物が副生成する可能性があるが、これらの不純物を含有したまま用いてもよい。なお、この場合でも、不純物の量は、30質量%以下であるのが好ましく、20質量%以下であるのがより好ましい。

【0295】本発明において、フェノール誘導体は全画像記録材料固形分中、好ましくは5～70質量%、より好ましくは10～50質量%の添加量で用いられる。ここで、架橋剤としてのフェノール誘導体の添加量が5質量%未満であると、画像記録した際の画像部の膜強度が悪化する場合があり、また、70質量%を超えると、保存時の安定性の点で好ましくない。

【0296】画像記録層B-1に用いられるバインダーとしては、例えば、ノボラック樹脂や、側鎖にヒドロキシアリール基を有するポリマーが挙げられる。本発明においてバインダーとして使用しうるノボラック樹脂は、フェノール類とアルデヒド類を酸性条件下で縮合させた樹脂である。好ましいノボラック樹脂としては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドとから得られるノボラック樹脂、m-クレゾールとホルムアルデヒドとから得られるノボラック樹脂、p-クレゾールとホルムアルデヒドとから得られるノボラック樹脂、o-クレゾールとホルムアルデヒドとから得られるノボラック樹脂、オクチルフェノールとホルムアルデヒドとから得られるノボラック樹脂、m-/p-混合クレゾールとホルムアルデヒドとから得られるノボラック樹脂、フェノール/クレゾール(m-, p-, o-, m-/p-混合、m-/o-混合およびo-/p-混合のいずれでもよい)の混合物とホルムアルデヒドとから得られるノボラック樹脂が挙げられる。これらのノボラック樹脂は、重量平均分子量が800～200,000で、数平均分子量が400～60,000のものが好ましい。

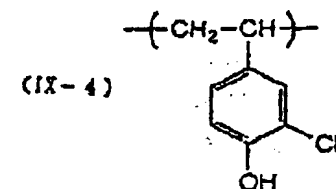
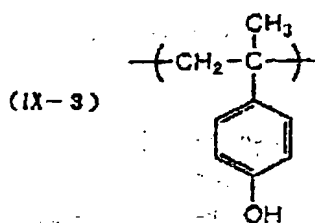
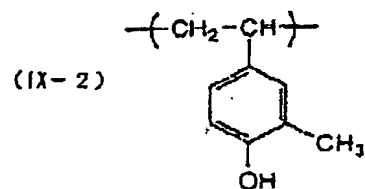
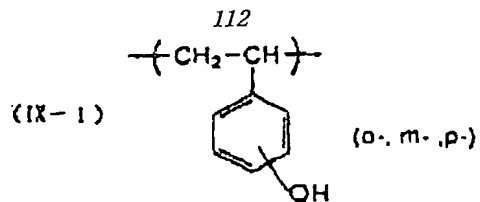
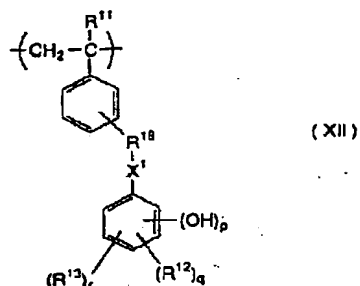
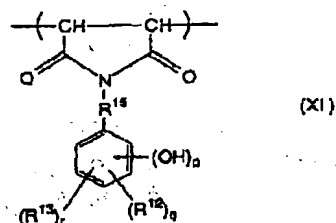
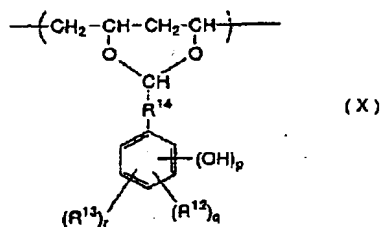
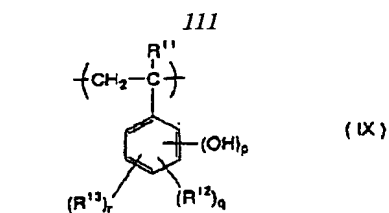
【0297】また、バインダーとしては、側鎖にヒドロ

キシアリール基を有するポリマーも好適に例示される。このポリマーにおいて、ヒドロキシアリール基とは-OH基が1個以上結合したアリール基を意味する。アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基を挙げることができるが、入手の容易さおよび物性の観点から、フェニル基、ナフチル基が好ましい。したがって、ヒドロキシアリール基としては、ヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基、トリヒドロキシフェニル基、テトラヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基が好適に例示される。これらのヒドロキシアリール基は、更に、ハロゲン原子、炭素数20個以下の炭化水素基、炭素数20個以下のアルコキシ基、炭素数20個以下のアリールオキシ基等の置換基を有していてもよい。これらのヒドロキシアリール基は、ポリマーの側鎖としてペンダント状にポリマー主鎖へ結合しているが、主鎖との間に連結基を有していてもよい。

【0298】本発明において好適に用いられる、側鎖にヒドロキシアリール基を有するポリマーは、下記一般式(I X)～(X I I)で表される構成単位のうち、いずれか1種を含有するポリマーである。

【0299】

【化42】



【0303】

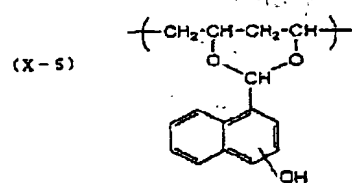
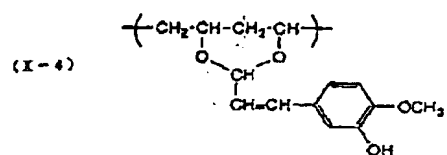
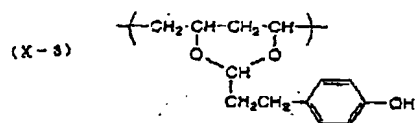
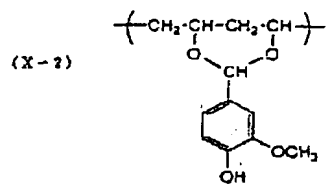
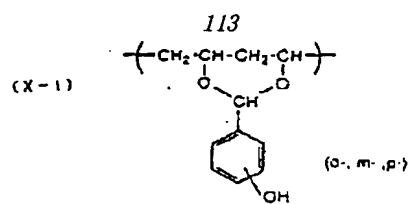
【化44】

【0300】式中、 R^{11} は、水素原子またはメチル基を示す。 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数10個以下の炭化水素基、炭素数10個以下のアルコキシ基または炭素数10個以下のアリールオキシ基を示す。 R^{12} と R^{13} は、結合して、縮環したベンゼン環やシクロヘキサン環を形成していてもよい。 R^{14} は、単結合または炭素数20個以下の2価の炭化水素基を示す。 R^{15} は、単結合または炭素数20個以下の2価の炭化水素基を示す。 R^{16} は、単結合または炭素数10個以下の2価の炭化水素基を示す。 X^1 は、単結合、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合またはアミド結合を示す。 p は、1~4の整数を示す。 q および r は、それぞれ独立して、0~3の整数を示す。

【0301】一般式 (IX) ~ (XII) で表される構成単位のうち、本発明において好適に用いられる具体的な構成単位の例を以下に挙げる。

【0302】

【化43】



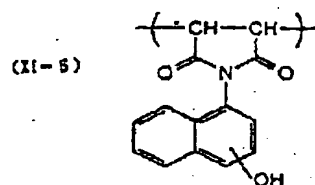
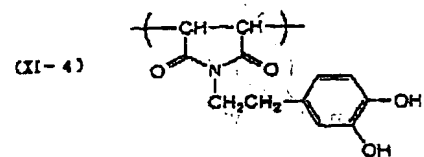
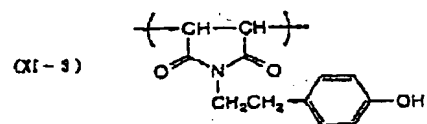
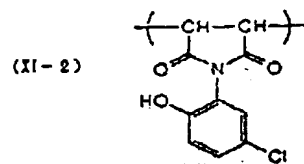
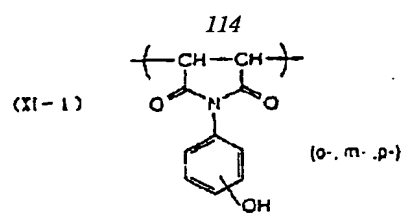
【0304】

【化45】

10

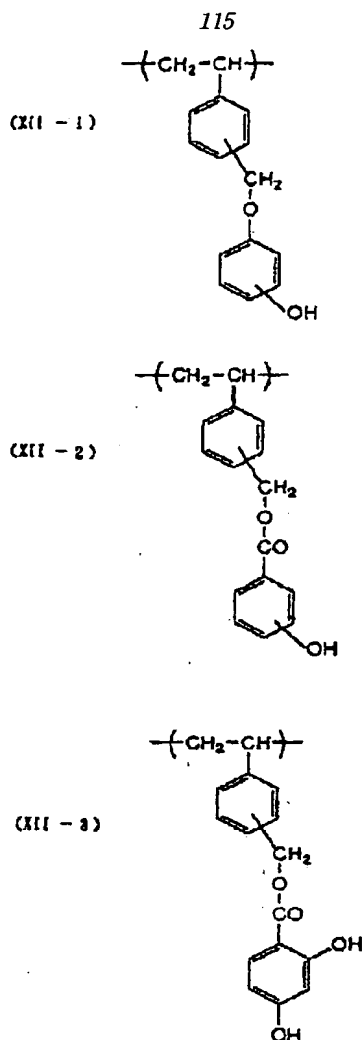
20

30

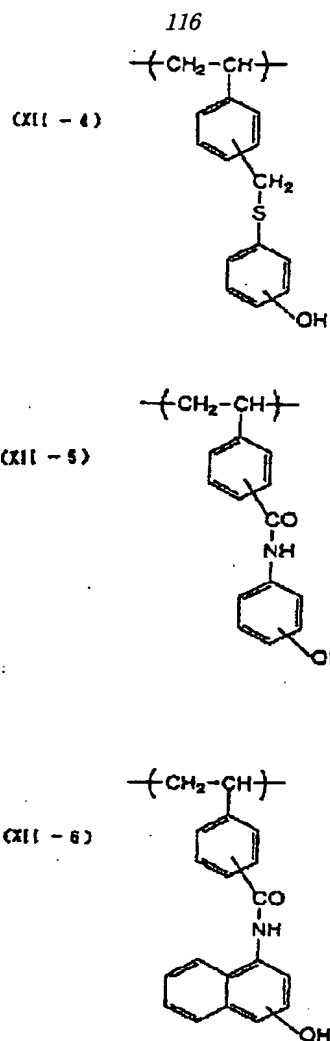


【0305】

【化46】



【0306】
【化47】



10

20

30 【0307】これらのポリマーは、従来公知の方法により合成することができる。例えば、一般式 (IX) で表される構成単位を有するポリマーは、ヒドロキシ基を酢酸エステルまたはｔ-ブチルエーテルとして保護された、対応するスチレン誘導体をラジカル重合し、またはアニオン重合しポリマーとした後、脱保護することにより得られる。また、一般式 (X) で表される構成単位を有するポリマーは、特開昭64-32256号公報および同64-35436号公報等に記載されている方法により合成することができる。更に、一般式 (XI) で表される構成単位を有するポリマーは、ヒドロキシ基を有するアミン化合物と無水マレイン酸とを反応させ、対応するモノマーを得た後、ラジカル重合によりポリマーとすることにより得られる。また、一般式 (XII) で表される構成単位を有するポリマーは、クロロメチルスチレン、カルボキシスチレン等の合成上有用な官能基を持つスチレン類を原料として、一般式 (XII) に対応するモノマーへ誘導し、更にラジカル重合によりポリマーとすることにより得られる。

40 【0308】本発明では、一般式 (IX) ~ (XII) で表される構成単位のみからなるホモポリマーであって

50

もよいが、他の構成単位をも含む共重合体であってもよい。好適に用いられる他の構成単位としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエステル類、スチレン類、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、無水マレイン酸、マレイン酸イミド等の公知のモノマーより導入される構成単位が挙げられる。

【0309】アクリル酸エステル類の具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、(n-または i-) プロピルアクリレート、(n-, i-, sec-または t-) ブチルアクリレート、アミルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、クロロエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシベンチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、アリルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、クロロベンジルアクリレート、2-(p-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェニルアクリレート、クロロフェニルアクリレート、スルファモイルフェニルアクリレートが挙げられる。

【0310】メタクリル酸エステル類の具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、(n-または i-) プロピルメタクリレート、(n-, i-, sec-または t-) ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、クロロエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、5-ヒドロキシベンチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、メトキシベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、2-(p-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、クロロフェニルメタクリレート、スルファモイルフェニルメタクリレートが挙げられる。

【0311】アクリルアミド類の具体例としては、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-トリルアクリルアミド、N-(p-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(スルファモイルフェニル)アクリルアミド、N-(フェニルスルホニ

ル)アクリルアミド、N-(トリルスルホニル)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミドが挙げられる。

【0312】メタクリルアミド類の具体例としては、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-プロピルメタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-トリルメタクリルアミド、N-(p-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(スルファモイルフェニル)メタクリルアミド、N-(フェニルスルホニル)メタクリルアミド、N-(トリルスルホニル)メタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミドが挙げられる。

【0313】ビニルエステル類の具体例としては、ビニルアセテート、ビニルブチレート、ビニルベンゾエートが挙げられる。

【0314】スチレン類の具体例としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、プロピルスチレン、シクロヘキシルスチレン、クロロメチルスチレン、トリフルオロメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレン、メトキシスチレン、ジメトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、プロモスチレン、ヨードスチレン、フルオロスチレン、カルボキシスチレンが挙げられる。

【0315】これらのモノマーのうち特に好適に使用されるのは、炭素数20以下のアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエステル類、スチレン類；アクリル酸；メタクリル酸；アクリロニトリルである。

【0316】これらを用いた共重合体中に含まれる一般式(I X)~(X I I)で表される構成単位の割合は、5~100質量%であるのが好ましく、10~100質量%であるのがより好ましい。また、本発明で使用される上記ポリマーの分子量は、重量平均分子量が4000以上であるのが好ましく、1万~30万の範囲であるのがより好ましく、また、数平均分子量が1000以上であるのが好ましく、2000~25万の範囲であるのがより好ましい。多分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は1以上が好ましく、更に好ましくは1.1~1.0の範囲である。これらのポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等のいずれであってもよいが、ランダムポリマーであるのが好ましい。

【0317】本発明で使用するバインダーは1種類のみで使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用し

てもよい。バインダーの添加量は、全面像記録材料固形分中、5～95質量%であるのが好ましく、10～95質量%であるのがより好ましく、20～90質量%であるのが更に好ましい。バインダーの添加量が5質量%未満であると記録層の耐久性が悪化する場合があり、また、添加量が95質量%を超える場合は、画像形成されない場合がある。

【0318】画像記録層B-1には、必要に応じてこれら以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像着色剤として使用することができる。画像着色剤の具体例、添加量等は、上述した画像記録層A-1に用いられる「(D)その他の成分」の説明と同様である。

【0319】また、本発明における画像記録材料中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-1221044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の具体例、添加量等は、上述した画像記録層A-1に用いられる「(D)その他の成分」の説明と同様である。

【0320】更に、画像記録層B-1には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。可塑剤の具体例としては、上述した画像記録層A-1に用いられる「(D)その他の成分」で列挙したものと同様のものが挙げられる。更に、これら以外にも、エポキシ化合物、ビニルエーテル類等を添加してもよい。

【0321】本発明に用いられる画像記録材料は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。ここで使用される溶媒および塗布液の濃度等は、上述した画像記録層A-1に用いられる「(D)その他の成分」の説明と同様である。

【0322】また、塗布乾燥後に得られる支持体上の感熱層塗布量(固形分)は、0.5～5.0g/m²であるのが好ましい。

【0323】塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布が挙げられる。塗布量が少なくなるにつれて、見掛けの感度は大きくなるが、感光膜の皮膜特性は低下する。

【0324】画像記録層B-1には、塗布性を良好するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全印刷版材料の0.01～1質量%更に好ましくは0.05～0.5質量%である。

【0325】＜画像記録層B-2＞画像記録層B-2は、表面の静止摩擦係数を低く制御する化合物を含有する。以下に、その一つの態様を具体例を挙げて説明する。本態様においては、画像記録層B-2として、(A)ラジカル発生剤と、(B)ラジカル重合性化合物と、(D)下記一般式(1)で表される化合物とを含有するものを用いる。

【0326】 R^1-X 一般式(1)

(式中、 R^1 は、置換基を有していてもよい総炭素数8～32の炭化水素基を示す。 X は、 $-CO-Y-R^2$ 、 $-Y-CO-R^2$ 、 $-NH-CO-Y-R^2$ 、 $-O-CO-NH-R^2$ 、 $-NH-CO-NH-R^2$ 、 $-SO_2-Y-R^2$ 、 $-Y-SO_2-R^2$ 、 $-O-SO_2-R^2$ 、 $-CO-O-CO-R^2$ または $-Y-R^3$ を示す。ここで、 Y は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^4$ または単結合を示す。ただし、 X が $-Y-R^3$ のときは、 Y は単結合ではない。また、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を有していてもよい総炭素数20以下の炭化水素基を示す。)

【0327】初めに、(D)一般式(1)で表される化合物について説明する。前記一般式(1)中、 R^1 は、総炭素数8～32の炭化水素基を示すが、具体的には、ハロゲン基、ヒドロキシ基、シアノ基、アミノ基等の置換基を有するものが好ましく挙げられる。また、炭化水素基中に、エーテル結合、エステル結合、アミド結合を有していてもよい。ただし、これらの置換基および結合を含めて、 R^1 中の総炭素数は8～32であることを要する。総炭素数が8未満であると非画像部の残膜抑制効果が低下し、総炭素数が32を超えると、画像記録層の現像液に対する溶解性が低下する傾向がある。好ましい R^1 の具体例としては、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等の直鎖アルキル基；14-メチルペンタデシル基、16-メチルヘプタデシル基等の分岐アルキル基；9-オクタデセニル基等の二重結合を含むアルキル基；ノニルフェニル基等のアリール基等が挙げられる。

【0328】また、 X は、 $-CO-Y-R^2$ 、 $-Y-CO-R^2$ 、 $-NH-CO-Y-R^2$ 、 $-O-CO-NH-R^2$ 、 $-NH-CO-NH-R^2$ 、 $-SO_2-Y-R^2$ 、 $-Y-SO_2-R^2$ 、 $-O-SO_2-R^2$ 、 $-CO-O-CO-R^2$ または $-Y-R^3$ を示す。ここで、 Y は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^4$ または単結合を示す。ただし、 X が $-Y-R^3$ のときは、 Y は単結合ではない。なお、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を有していてもよい総炭素数20以下の炭化水素基を示すが、導入可能な好ましい置換基としては、ハロゲン基、ヒドロキシ基、シアノ基、アミノ基等が挙げられる。また、前記炭化水素基中には、エーテル結合、エステル結合、アミド結合等を有していてもよい。ここで、 R^2 、 R^3 および R^4 の好まし

い具体例としては、水素原子；メチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基、ドデシル基等の炭化水素基が挙げられる。

【0329】一般式(1)で表される化合物の好ましい具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。カルボン酸(一般式(1)においてXが-COOH)としては、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸等が挙げられる。また、カルボン酸エステル類(Xが-COOR)としては、前記例示したカルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、ドデシルエステル、フェニルエステル、ナフチルエステル、アリルエステル等；(メタ)アクリル酸または4-スチレンカルボン酸のドデシルエステル、ヘキサデシルエステル、ノニルフェニルエステル等が挙げられる。

【0330】チオカルボン酸エステル(Xが-COSR)としては、前記例示したカルボン酸のメチルチオエステル、エチルチオエステル、プロピルチオエステル、ブチルチオエステル、ベンジルチオエステル等が挙げられる。カルボン酸アミド(Xが-CONH₂または-CONHR)としては、前記例示したカルボン酸のアミド、メチルアミド、エチルアミド、アリルアミド等；(メタ)アクリル酸または4-スチレンカルボン酸のドデシルアミド、ヘキサデシルアミド、ヘキサデシルアニリド等が挙げられる。ウレタンまたはウレア誘導体(Xが-O-CO-NH-Rまたは-NH-CO-NH-R)としては、オクタデシルアミンと2-ヒドロキシエチルアクリレートとの反応生成物、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートとヘキシルアミンとの反応生成物等が挙げられる。

【0331】アルコール(Xが-OH)としては、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、1-ドコサノール、1-ヘキセニルフェノール、(2-メチル-1-ヘプテニル)フェノール、(2-エチルヘキシル)オキシフェノール、ドデシルオキシフェノール、ドデカノイルオキシフェノール、オレオイルアミノフェノール、ドデカノイルアミノフェノール、2-ヘキシルシクロヘキサノール、N-オクチル-2-ヒドロキシニコチン酸アミド、1-S-オクチル-β-D-チオグルコピラノシド、ソルビタンモノラウレート、N-ドデカノイル-3-ピロリジノール等が挙げられる。スルホン酸誘導体(Xが-SO₂-O-Rまたは-SO₂-NH-R)としては、ドデシルベンゼンスルホン酸

フェニルエステル、ノナンスルホン酸アニリド等が挙げられる。その他、更に、γ-ドデカノラクトン、1-ドデシル-2-ピロリジノン等のラクトンおよびラクタム(Xが-CO-O-Rまたは-CO-NH-R)；2-ドデセン-1-イルコハク酸無水物等の環状酸無水物(Xが-CO-O-CO-R)；1-ドコサノール等のアルデヒド(Xが-CO-H)が挙げられる。これらの化合物のなかでも、室温で固体である化合物が、すべり摩擦係数低下の点で好ましい。また、アリル基、(メタ)アクリロイル基およびスチリル基のようなラジカル重合可能な官能基を有することが、画像記録層の膜性向上の観点から、更に好ましい。

【0332】これらの一般式(1)で表される化合物の添加量としては、画像記録層固形分中、0.001~10質量%であるのが好ましく、0.01~5質量%であるのがより好ましい。含有量が0.001質量%より少ないと非画像部の残膜を抑制できない場合があり、また、10質量%より多いと画像記録層の現像液に対する溶解性が低下する可能性があり、いずれも好ましくない。

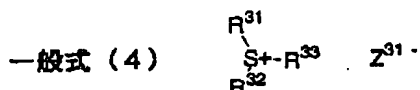
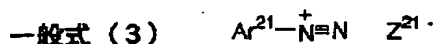
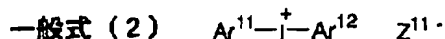
【0333】本態様のネガ型画像記録層B-2は、上記(D)の他に、(A)ラジカル発生剤(ラジカル重合開始剤)と、発生したラジカルにより重合反応を起こして硬化する(B)ラジカル重合性化合物とを含有し、好ましくは、更に、(C)赤外線吸収剤と(E)バインダーポリマーとを含有する。この画像記録層では、加熱または露光領域で、熱により、(A)オニウム塩等のラジカル重合開始剤が分解し、ラジカルを発生する。(B)ラジカル重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有し、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれ、発生したラジカルにより連鎖的に重合反応が生じ、硬化して画像部が形成される。以下、他の画像記録層の構成成分について説明する。

【0334】(A)ラジカル発生剤について説明する。本発明において好適に用いられるラジカル発生剤としては、オニウム塩が挙げられ、具体的には、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩が挙げられる。これらのオニウム塩は酸発生剤としての機能も有するが、後述するラジカル重合性化合物と併用する際には、ラジカル重合の開始剤として機能する。本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式(2)~(4)で表されるオニウム塩である。

【0335】

【化48】

123



【0336】式(2)中、 Ar^{11} および Ar^{12} は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、および、炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 Z^{11-} は、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、テトラフル

オロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオンおよびスルホン酸イオンからなる群から選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオンおよびアリールスルホン酸イオンである。

【0337】式(3)中、 Ar^{21} は、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、炭素原子数12個以下のアリールオキシ基、炭素原子数12個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のアリールアミノ基および炭素原子数12個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。 Z^{21-} は、 Z^{11-} と同義の対イオンを表す。

【0338】式(4)中、 R^{31} 、 R^{32} および R^{33} は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基および炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 Z^{31-} は、 Z^{11-} と同義の対イオンを表す。

【0339】本発明において、好適に用いることのできるオニウム塩の具体例としては、特願平11-310623号明細書(特開2001-133969号公報)の段落番号[0030]～[0033]に記載されているものを挙げることができる。

【0340】本発明において用いられるオニウム塩は、極大吸収波長が400nm以下であることが好ましく、360nm以下であるのがより好ましい。このように吸

124

収波長を紫外線領域にすることにより、平版印刷版原版の取り扱いを白灯下で実施することができる。

【0341】これらのオニウム塩は、画像記録層塗布液の全固形分に対し0.1～50質量%、好ましくは0.5～30質量%、特に好ましくは1～20質量%の割合で画像記録層塗布液中に添加することができる。添加量が0.1質量%未満であると感度が低くなり、また50質量%を超えると印刷時非画像部に汚れが発生する。これらのオニウム塩は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、これらのオニウム塩は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。

【0342】(B)ラジカル重合性化合物について説明する。

画像記録層B-2に使用されるラジカル重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有するラジカル重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定されずに用いることができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー(即ち、2量体、3量体およびオリゴマー)、それらの混合物、それらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸)や、そのエステル類およびアミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル類、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が挙げられる。また、ヒドロキシ基、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類またはアミド類と、単官能または多官能のイソシアネート類もしくはエポキシ類との付加反応物または単官能または多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物も好適に用いられる。また、イソシアネート基、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類またはアミド類と、単官能または多官能のアルコール類、アミン類またはチオール類との付加反応物；ハロゲン基、トシロキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類またはアミド類と、単官能または多官能のアルコール類、アミン類またはチオール類との置換反応物も好適に用いられる。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等に置き換えた化合物群を使用することもできる。

【0343】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであるラジカル重合性化合物であるアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、イタコン酸エステル、クロトン酸エステル、イソクロトン酸エステル、マレイン酸エステルの具体例は、特願平11-3

10623号明細書（特開2001-133969号公報）の段落番号[0037]～[0042]に記載されており、これらを本発明にも適用することができる。

【0344】その他のエステル例として、特公昭46-27926号公報、特公昭51-47334号公報、特開昭57-196231号公報に記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号公報、特開昭59-5241号公報、特開平2-226149号公報に記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報に記載のアミノ基を含有するもの等も*10



(ただし、 R^{41} および R^{42} は、 $-\text{H}$ または $-\text{CH}_3$ を示す。)

【0347】これらのラジカル重合性化合物について、どのような構造を用いるか、単独で使用するか併用するか、添加量はどうかといった、使用方法の詳細は、最終的な記録材料の性能設計にあわせて、任意に設定することができる。例えば、次のような観点から選択される。感度の点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。また、画像部、即ち、硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基を有する化合物（例えば、アクリル酸エステル系化合物、メタクリル酸エステル系化合物、スチレン系化合物）を組み合わせることで、感光性と強度の両方を調節する方法も有効である。大きな分子量の化合物や、疎水性の高い化合物は、感度や膜強度に優れる反面、現像スピードや現像液中での析出といった点で好ましくない場合がある。また、画像記録層中の他の成分（例えば、バインダーポリマー、開始剤、着色剤）との相溶性や分散性に対しても、ラジカル重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上化合物の併用によって、相溶性を向上させうることがある。また、支持体、オーバーコート層等の密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもありうる。画像記録層中のラジカル重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましくない相分離が生じたり、画像記録層の粘着性による製造工程上の問題（例えば、記録層成分の転写、粘着に由来する製造不良）や、現像液からの析出が生じるなどの問題を生じうる。

【0348】これらの観点から、ラジカル重合性化合物の好ましい配合比は、多くの場合、組成物全成分に対して5～80質量%であり、好ましくは20～75質量%である。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、ラジカル重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択することができ、更に場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

*好適に用いられる。

【0345】また、イソシアネート基と水酸基との付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、特公昭48-41708号公報に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(5)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物が挙げられる。

【0346】

【0349】(C) 光吸収剤について説明する。

本発明は、紫外光線、可視光線または赤外光線に感応して画像形成を行うことから、画像記録層中に光吸収剤を含有するのが好ましい。本発明において用いられる光吸収剤は、紫外線、可視光または赤外線を吸収する化合物であり、ラジカル発生剤と組み合わせることによりラジカルを発生する。このような組み合わせとしては、紫外域に感度を示す開始剤としては、例えば、アセトフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系、チオキサノン系が挙げられる。

【0350】また、可視光域に感度を示す開始剤としては、例えば、有機過酸化化合物とクロロフィルとの組み合わせ、有機過酸化化合物とエオシンGとの組み合わせ、有機過酸化化合物とリボフラビンとの組み合わせ、有機過酸化化合物とメチレンブルーとの組み合わせ、有機過酸化化合物と（チオ）ピリリウム塩との組み合わせ、有機過酸化化合物とメロシアニンとの組み合わせ、有機過酸化化合物とキノリンとの組み合わせ、有機過酸化化合物とスチリルキノンの組み合わせ、有機過酸化化合物と（チオ）キサンテン系色素との組み合わせ、有機過酸化化合物とリボフラビントラプチレートとの組み合わせ、有機過酸化化合物と（ケト）クマリン系色素との組み合わせ、有機過酸化化合物とN-フェニルグリシンとチオキサナン系色素との組み合わせ、ジフェニルヨードニウム塩とメロシアニン色素との組み合わせ、ジフェニルヨードニウム塩とローダニン誘導体ポリマーとの組み合わせ、ジフェニルヨードニウム塩とケトクマリン系色素との組み合わせ、ジフェニルヨードニウム塩とテトラフェニルポルフィリン系色素との組み合わせ、ジフェニルヨードニウム塩とスピロピランとの組み合わせ、

【0351】ジフェニルヨードニウム塩とN-フェニルグリシンとチオキサナン系色素との組み合わせ、ジフェニルヨードニウム塩とN-フェニルグリシンとメロシアニン系色素との組み合わせ、シアニン系色素、シアニン系色素のアルキルホウ酸塩、ローダミン系色素のアルキルホウ酸塩、メチレンブルー系色素のアルキルホウ酸塩、鉄アレーン錯体、鉄アレーン錯体とケトクマリン系

色素との組み合わせ、鉄アレーン錯体とチオキサンテン系色素との組み合わせ、フッ素置換チタノセン、ビスイミダゾールとアリーリリデンアリールケトンとの組み合わせ、ビスイミダゾールとケトクマリン系色素との組み合わせ、N-フェニルグリシンとケトクマリン系色素との組み合わせ、N-フェニルグリシンと(チオ)キサンテン系色素との組み合わせ、トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン誘導体、トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン誘導体とメロシアニン系色素との組み合わせ、トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン誘導体とケトクマリン系色素との組み合わせ、トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン誘導体とチオピリリウム塩との組み合わせ、トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン誘導体とチオキサンテン系色素との組み合わせ、アミノ安息香酸エステルとリボフラビンテトラブチレートとの組み合わせ、2-メルカプトベンゾイミダゾールとチオピリリウム塩との組み合わせが挙げられる。更に、近赤外域に感度を有する開始剤として*

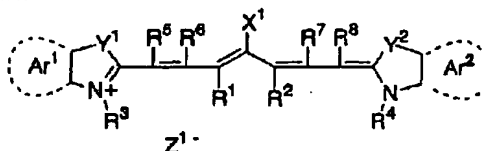
*は、例えば、近赤外域吸収性カチオン染料の塩、近赤外域吸収カチオン性染料とアンモニウム塩との組み合わせ、近赤外域吸収性カチオン染料とトリアジン化合物とアンモニウム塩との組み合わせが挙げられる。

【0352】本発明に係る画像記録材料の画像記録層を、赤外線を発するレーザで記録する場合には、露光に使用された赤外光を熱に変換する機能を有する光吸収剤を添加することが感度向上の観点から好ましい。このような光吸収剤としては、上述した画像記録層A-1に用いられる「(C)光を吸収して発熱する化合物」に記載した顔料および染料が挙げられる。これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。更に、シアニン色素が好ましく、特に下記一般式(6)で示されるシアニン色素が最も好ましい。

【0353】

【化49】

一般式(6)



【0354】一般式(6)中、X¹は、ハロゲン原子、-X²-L¹または-NL²L³を示す。ここで、X²は、酸素原子または硫黄原子を示し、L¹は、炭素原子数1~12の炭化水素基を示し、L²およびL³は、それぞれ独立して、炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。R¹およびR²は、それぞれ独立して、炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。記録層塗布液の保存安定性から、R¹およびR²は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であるのが好ましく、更に、R¹とR²とは互いに結合し、5員環または6員環を形成しているのが特に好ましい。Ar¹およびAr²は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。Y¹およびY²は、それぞれ独立して、硫黄原子または炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。R³およびR⁴は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシ基、スルホ基が挙げられる。R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸は、それぞれ独立して、水素原子または炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、水素原子であるのが好ましい。また、Z¹⁻は、対アニオンを示す。ただし、R¹~R⁸のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、Z¹⁻は必要ない。好ましいZ¹⁻は、記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオンおよびスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、

過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオンおよびアリールスルホン酸イオンである。

【0355】本発明において、好適に用いることのできる一般式(6)で示されるシアニン色素の具体例としては、特願平11-310623号明細書(特開2001-133969号公報)の段落番号【0017】~【0019】に記載されたものを挙げることができる。

【0356】画像記録層における、上述の染料または顔料の含有量としては、画像記録層の全固形分質量に対し、0.01~50質量%が好ましく、0.1~10質量%がより好ましく、更に染料の場合には、0.5~10質量%が最も好ましく、顔料の場合には、1.0~10質量%が最も好ましい。前記含有量が、0.01質量%未満であると、感度が低くなることがあり、50質量%を超えると、平版印刷用原版とした場合の非画像部に汚れが発生することがある。

【0357】(E)バインダーポリマーについて説明する。

本発明においては、画像記録層B-2に更にバインダーポリマーを添加するのが膜性向上の観点から好ましい。バインダーとしては、線状有機ポリマーを用いるのが好ましい。このような「線状有機ポリマー」としては、どれを使用しても構わない。好ましくは水現像または弱アルカリ水現像を可能とするために、水または弱アルカリ水に対して可溶性または膨潤性である線状有機ポリマーが選択される。線状有機ポリマーは、画像記録層を形成するための皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカ

リ水または有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機ポリマーを用いる場合には、水現像が可能になる。このような線状有機ポリマーとしては、側鎖にカルボン酸基を有するラジカル重合体、例えば、特開昭59-44615号公報、特公昭54-34327号公報、特公昭58-12577号公報、特公昭54-25957号公報、特開昭54-92723号公報、特開昭59-53836号公報、特開昭59-71048号公報に記載されているもの、即ち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。また、同様に、側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に、水酸基を有する重合体に環状酸無水物を付加させたもの等が有用である。

【0358】中でも、ベンジル基またはアリル基と、カルボキシル基とを側鎖に有する（メタ）アクリル樹脂が、膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。

【0359】また、特公平7-12004号公報、特公平7-120041号公報、特公平7-120042号公報、特公平8-12424号公報、特開昭63-287944号公報、特開昭63-287947号公報、特開平1-271741号公報等に記載されている酸基を含有するウレタン系バインダーポリマーは、非常に、強度に優れるので、耐刷性および低露光適性の点で有利である。

【0360】更に、この他に水溶性線状有機ポリマーとして、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド等が有用である。また、硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや、2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。

【0361】本発明で使用されるポリマーの重量平均分子量については、好ましくは5000以上であり、更に好ましくは1万～30万の範囲であり、数平均分子量については好ましくは1000以上であり、更に好ましくは2000～25万の範囲である。多分散度（重量平均分子量/数平均分子量）は1以上であるのが好ましく、1.1～1.0であるのがより好ましい。

【0362】これらのポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等のいずれでもよいが、ランダムポリマーであるのが好ましい。

【0363】本発明で使用されるバインダーポリマーは、単独で用いても混合して用いてもよい。これらポリマーは、画像記録層塗布液の全固形分に対し20～95質量%、好ましくは30～90質量%の割合で画像記録層中に添加される。添加量が20質量%未満の場合は、画像形成した際、画像部の強度が不足する場合がある。また、添加量が95質量%を超える場合は、画像形成さ

れない場合がある。また、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と線状有機ポリマーとの比は、質量比で1/9～7/3の範囲とするのが好ましい。

【0364】その他の成分について説明する。本発明では、更に必要に応じてこれら以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料も好適に用いることができる。これらの着色剤は、画像形成後、画像部と非画像部の区別が付きやすいので、添加する方が好ましい。なお、添加量は、画像記録層塗布液全固形分に対し、0.01～10質量%の割合である。

【0365】また、本発明においては、画像記録層は光重合層である場合、塗布液の調製中あるいは保存中においてラジカル重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加するのが好ましい。適当な熱重合防止剤としては、例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェニール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の質量に対して約0.01～約5質量%が好ましい。また、必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにペヘン酸やペヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で画像記録層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.1～約10質量%が好ましい。

【0366】また、本発明における画像記録層塗布液中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の具体例、添加量等は、上述した画像記録層A-1に用いられる「(D) その他の成分」の説明と同様である。

【0367】更に、本発明に用いられる画像記録層塗布液中には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。可塑剤の具体例としては、上述した画像記録層A-1に用いられる「(D) その他の成分」で列挙したものと同様のものが挙げられる。

【0368】本発明に用いられる画像記録材料を製造するには、通常、画像記録層塗布液に必要な上記各成分を

溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布すればよい。ここで使用する溶媒としては、上述した画像記録層A-1に用いられる「(D) その他の成分」で列挙したものと同様のものが挙げられる。これらの溶媒は単独でまたは混合して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50質量%である。

【0369】また塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像記録層塗布量（固形分）は、一般的に0.5～5.0 g/m² であるのが好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、画像記録の機能を果たす画像記録層の皮膜特性は低下する。

【0370】＜画像記録層C＞画像記録層Cは、フォトリソマー画像記録層である。例えば、以下の画像記録層C-1、C-2およびC-3が挙げられる。

【0371】＜画像記録層C-1およびC-2＞画像記録層C-1およびC-2は、特に限定されないが、レーザー描画可能なネガ型の光重合系感光層である。光重合系感光層の主な成分は、(a) 付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、(b) アルカリ水溶液に可溶または膨潤性の高分子重合体、および(c) 光重合開始剤系であり、必要に応じ、着色剤、可塑剤、熱重合防止剤等の種々の化合物が添加される。

【0372】付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物は、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物の中から任意に選択することができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー（即ち、2量体、3量体およびオリゴマー）、それらの混合物、それらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸）や、そのエステル類およびアミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル類、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が挙げられる。

【0373】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサン

ジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等が挙げられる。

【0374】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタアクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等が挙げられる。

【0375】イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等が挙げられる。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等が挙げられる。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等が挙げられる。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等が挙げられる。更に、前述のエステルモノマーの混合物も挙げることができる。

【0376】また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリル

アミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等が挙げられる。その他の例としては、特公昭48-41708号公報に記載されている、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記的一般式(A)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加せしめた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0377】 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}_4)\text{OH}$ (A) 式中、 R_3 および R_4 は、それぞれ独立して、 $-\text{H}$ または $-\text{CH}_3$ を示す。

【0378】また、特開昭51-37193号公報および特公平2-32293号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報および特公昭52-30490号公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。更に、日本接着協会誌vol. 20、No. 7、p. 300-308(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして記載されているものも使用することができる。なお、これらの使用量は、全成分に対して5~70質量%、好ましくは10~50質量%である。

【0379】本発明に使用される感光性平版印刷版の感光層に含有されるアルカリ水に可溶性または膨潤性を有する高分子重合体は、該組成物の皮膜形成剤としてだけでなく、アルカリ水現像剤の用途に応じて選択使用される。有機高分子重合体は、例えば、水可溶性有機高分子重合体を用いると水現像が可能になる。このような有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸基を有する付加重合体、例えば、特開昭59-44615号公報、特公昭54-34327号公報、特公昭58-12577号公報、特公昭54-25957号公報、特開昭54-92723号公報、特開昭59-53836号公報および特開昭59-71048号公報に記載されているもの、即ち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。

【0380】また、同様に、側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に、水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。中でも、【ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー]共重合体、および、【アリル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じて

その他の付加重合性ビニルモノマー]共重合体が好適である。この他に、水溶性有機高分子として、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサ이드等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるために、アルコール可溶性ポリアミド、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。また、特公平7-120040号公報、特公平7-120041号公報、特公平7-120042号公報、特公平8-12424号公報、特開昭63-287944号公報、特開昭63-287947号公報、特開平1-271741号公報、特開平11-352691号公報に記載のポリウレタン樹脂も本発明の用途には有用である。

【0381】これらの高分子重合体は側鎖にラジカル反応性基を導入することにより硬化皮膜の強度を向上させることができる。付加重合反応しうる官能基としては、エチレン性不飽和結合基、アミノ基、エポキシ基等が挙げられ、光照射によりラジカルになりうる官能基としては、メルカプト基、チオール基、ハロゲン原子、トリアジン構造、オニウム塩構造等が挙げられ、極性基としてカルボキシル基、イミド基等が挙げられる。上記付加重合反応しうる官能基としては、アクリル基、メタクリル基、アリル基、スチリル基等のエチレン性不飽和結合基が特に好ましいが、アミノ基、ヒドロキシ基、ホスホン酸基、リン酸基、カルバモイル基、イソシアネート基、ウレイド基、ウレイレン基、スルホン酸基およびアンモニオ基から選ばれる官能基も有用である。組成物の現像性を維持するため、本発明に用いられる高分子重合体は適当な分子量および酸価を有するのが好ましい。前述の現像液で現像させるため、高分子重合体の重量平均分子量が5000~30万であるのが好ましく、また、酸価が0.2~5.0meq/gであるのが好ましい。

【0382】これらの有機高分子重合体は、全組成物中に任意な量を混和させることができる。しかし、90質量%を超える場合には、形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。好ましくは10~90質量%、より好ましくは30~80質量%である。また、光重合可能なエチレン性不飽和化合物と有機高分子重合体との比は、質量比で1/9~9/1の範囲とするのが好ましい。より好ましい範囲は2/8~8/2であり、更に好ましくは3/7~7/3である。

【0383】画像記録層C-1およびC-2に含有される光重合開始剤としては、使用する光源の波長により、特許、文献等で公知である種々の光開始剤、または2種以上の光開始剤の併用系(光開始系)を適宜選択して使用することができる。

【0384】400nm以上の可視光線、Arレーザー、半導体レーザーの第2高調波またはSHG-YAGレーザーを光源とする場合にも、種々の光開始系が提案されており、例えば、米国特許第2,850,445号

明細書に記載されている、ある種の光還元性染料（例えば、ローズベンガル、エオシン、エリスロシン）；染料と開始剤との組み合わせによる系、例えば、染料とアミンの複合開始系（特公昭 44-20189 号公報）、ヘキサアリアルビイミダゾールとラジカル発生剤と染料との併用系（特公昭 45-37377 号公報）、ヘキサアリアルビイミダゾールと p-ジアルキルアミノベンジリデンケトンの系（特公昭 47-2528 号公報および特開昭 54-155292 号公報）、環状シス- α -ジカルボニル化合物と染料の系（特開昭 48-84183 号公報）、環状トリアジンとメロシアニン色素の系（特開昭 54-151024 号公報）、3-ケトクマリンと活性剤の系（特開昭 52-112681 号公報および特開昭 58-15503 号公報）、ビイミダゾール、スチレン誘導体、チオールの系（特開昭 59-140203 号公報）、有機過氧化物と色素の系（特開昭 59-1504 号公報、特開昭 59-140203 号公報、特開昭 59-189340 号公報、特開昭 62-174203 号公報、特公昭 62-1641 号公報および米国特許第 4766055 号明細書）、染料と活性ハロゲン化合物の系（特開昭 63-258903 号公報、特開平 2-63054 号公報等）、染料とボレート化合物の系（特開昭 62-143044 号公報、特開昭 62-150242 号公報、特開昭 64-13140 号公報、特開昭 64-13141 号公報、特開昭 64-13142 号公報、特開昭 64-13143 号公報、特開昭 64-13144 号公報、特開昭 64-17048 号公報、特開平 1-229003 号公報、特開平 1-298348 号公報、特開平 1-138204 号公報等）、ローダニン環を有する色素とラジカル発生剤の系（特開平 2-179643 号公報および特開平 2-244050 号公報）、チタノセンと 3-ケトクマリン色素の系（特開昭 63-221110 号公報）、チタノセンとキサントン色素更にアミノ基あるいはウレタン基を含む付加重合可能なエチレン性不飽和化合物を組み合わせた系（特開平 4-221958 号公報および特開平 4-219756 号公報）、チタノセンと特定のメロシアニン色素の系（特開平 6-295061 号公報）、チタノセンとベンゾピラン環を有する色素の系（特開平 8-334897 号公報）等を挙げることができる。

【0385】本発明においては、特にチタノセン化合物を用いた系が、感度の点で優れており好ましい。チタノセン化合物としては、種々のものを用いることができるが、例えば、特開昭 59-152396 号公報および特開昭 61-151197 号公報に記載されている各種チタノセン化合物から適宜選んで用いることができる。更に具体的には、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ジ-シクロライド、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イ

ル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロ-3-（ビル-1-イル）-フェニ-1-イル等を挙げることができる。

【0386】更に、本発明に用いられる光重合開始剤に、必要に応じて、アミン化合物、チオール化合物等の助剤を加えてもよく、これらの水素供与性化合物を加えることによって、更に光重合開始能力を高めることができる。これらの光重合開始剤の使用量は、エチレン性不飽和化合物 100 質量部に対し、0.05~100 質量部、好ましくは 0.1~70 質量部、更に好ましくは 0.2~50 質量部の範囲で用いることができる。

【0387】また、本発明においては、以上の基本成分の他に、感光層用の感光性組成物の製造中または保存中において重合可能なエチレン性不飽和化合物の不要な熱重合を阻止するために、少量の熱重合防止剤を添加するのが好ましい。適当な熱重合防止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカタコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2, 2'-ジ-tert-ブチルビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物に対して約 0.01~約 5 質量%であるのが好ましい。また、必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するために、バヘン酸やバヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約 0.5~約 10 質量%であるのが好ましい。

【0388】更に、感光層の着色を目的として、着色剤を添加してもよい。着色剤としては、例えば、フタロシアニン系顔料（C. I. Pigment Blue 15:3, 15:4, 15:6 等）、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料；エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料等の染料が挙げられる。染料および顔料の添加量は、全感光層固形分の約 0.5~約 20 質量%であるのが好ましい。加えて、硬化皮膜の物性を改良するために、無機充填剤；ジオクチルフタレー

ト、ジメチルフタレート、トリクレジルホスフェート等の可塑剤等の添加剤を加えてもよい。これらの添加量は全感光層固形分の10質量%以下であるのが好ましい。

【0389】上記感光層を後述の支持体上に塗布する際には、感光層用組成物を種々の有機溶剤に溶かして使用に供される。ここで使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル等が挙げられる。これらの溶媒は、単独でまたは混合して使用することができる。塗布溶液中の固形分の濃度は、1~50質量%が適当である。

【0390】前記光重合性感光層用組成物には、塗布面質を向上するために界面活性剤を添加することができる。その被覆量は乾燥後の質量で約0.1~約10g/m²の範囲が適当である。より好ましくは0.3~5g/m²である。更に好ましくは0.5~3g/m²である。

【0391】＜画像記録層C-3＞本発明に用いられる画像記録層C-3は、活性光線により重合可能な少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する化合物、線状有機高分子重合体および光重合開始剤を主成分とし、必要に応じて、有機高分子結合剤、熱重合防止剤、着色剤、可塑剤等の種々の化合物を含有する。

【0392】活性光線により重合可能な少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する化合物およびその使用量は、上述した画像記録層C-1およびC-2に用いられる付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物の説明と同様である。

【0393】光重合開始剤としては、使用する光源の波長により、特許、文献等で公知である種々の光開始剤、あるいは2種以上の光開始剤の併用系（光開始系）を適宜選択して使用することができ、上述した画像記録層C

-1およびC-2に用いられるものと同様のものを同様の量で用いることができる。

【0394】光重合性組成物は、通常、バインダーとして線状有機高分子重合体を含有するが、このような線状有機高分子重合体としては、光重合可能なエチレン性不飽和化合物と相溶性を有している線状有機高分子重合体である限り、どれを使用してもかまわない。好ましくは水現像または弱アルカリ水現像を可能とする水または弱アルカリ水に対して可溶性または膨潤性である線状有機高分子重合体を選択される。線状有機高分子重合体は、該組成物の皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水または有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機高分子重合体を用いると水現像が可能になる。このような線状有機高分子重合体としては、上述した画像記録層C-1およびC-2に用いられる有機高分子重合体と同様のものを用いることができる。

【0395】また、側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体、水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたもの、水溶性線状有機高分子等も、上述した画像記録層C-1およびC-2に用いられるのと同様のものを同様の量で用いることができる。

【0396】また、熱重合防止剤、高級脂肪酸誘導体、着色剤、各種添加剤等についても、上述した画像記録層C-1およびC-2に用いられるのと同様のものを同様の量で用いることができる。光重合性組成物を支持体上に塗布する際には種々の有機溶剤に溶かして使用に供される。ここで使用する溶媒としては、上述した画像記録層C-1およびC-2に用いられるのと同様のものを同様の量で用いることができる。また、本発明における光重合性組成物には、塗布面質を向上するために界面活性剤を添加することができる。

【0397】本発明において、光重合性組成物の被覆量は、乾燥後の塗布量で、0.7~2.5g/m²、好ましくは0.8~2.2g/m²、より好ましくは1.0~2g/m²の範囲が適当である。塗布量が大きくなるにつれ、露光量を必要とするが、感光皮膜は厚くなり、例えば、印刷版として用いた場合、印刷可能枚数の高い、即ち、高耐刷性の印刷版が得られる。また、重合反応は、増感色素または光開始剤が光を吸収し、その後、重合開始ラジカルを生成し重合反応が進むので、使用される光源の波長に対し、吸光度で0.1~1.2、好ましくは0.2~1.0の範囲に増感色素および光開始剤の量を調整するのが好ましい。1.2より高くなるとフィルター効果により感度が下がり、また、0.1より低いと基板のハレーションにより画像の周辺がぼける現象が生じる場合がある。

【0398】このようにして支持体上に設けられた光重合性感光層の上には、更に空気中の酸素による重合禁止作用を防止するために、例えば、ポリビニルアルコー

ル、特にケン化度 85%以上のポリビニルアルコール、酸性セルロース類等の酸素遮断性に優れるポリマーからなる酸素遮断層を設けてもよい。このような酸素遮断層の塗布方法については、例えば、米国特許第 3,458,311 号明細書、特開昭 55-49729 号公報に詳しく記載されている。

【0399】＜画像記録層 D＞画像記録層 D は、コンベンショナルタイプのポジ画像記録層、即ち、アナログ型ポジ画像記録層である。

【0400】本発明に用いられる画像記録層 D に使用される感光性組成物としては、 α -キノンジアジド化合物を主成分とするポジ型のものが用いられる。また、特公昭 37-17172 号公報、同 38-6961 号公報、特開昭 56-107246 号公報、同 60-254142 号公報、特公昭 59-36259 号公報、同 59-25217 号公報、特開昭 56-146145 号公報、同 62-194257 号公報、同 57-147656 号公報、同 58-100862 号公報、同 57-161863 号公報等に記載の電子写真感光層も使用することができる。上記感光物のうち不飽和二重結合含有モノマーを主成分とする光重合性化合物としては、例えば、米国特許第 2,760,863 号明細書、同第 3,060,023 号明細書および特開昭 59-53836 号公報に記載の 2 個またはそれ以上の末端エチレン基を有する付加重合性不飽和化合物と光重合開始剤とからなる組成物が使用できる。

【0401】このうちポジ型の感光性組成物として用いられる α -ナフトキノンジアジド化合物としては、上述した画像記録層 A-2 の「＜その他の成分＞」で列挙した α -キノンジアジド化合物が挙げられる。

【0402】中でも、特に好ましい α -ナフトキノンジアジド化合物は、分子量 1,000 以下のポリヒドロキシ化合物と 1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸との反応により得られる化合物である。このような化合物の具体例は、特開昭 51-139402 号公報、同 58-150948 号公報、同 58-203434 号公報、同 59-165053 号公報、同 60-121445 号公報、同 60-134235 号公報、同 60-163043 号公報、同 61-118744 号公報、同 62-10645 号公報、同 62-10646 号公報、同 62-153950 号公報、同 62-178562 号公報、同 64-76047 号公報、米国特許第 3,102,809 号明細書、同第 3,126,281 号明細書、同第 3,130,047 号明細書、同第 3,148,983 号明細書、同第 3,184,310 号明細書、同第 3,188,210 号明細書、同第 4,639,406 号明細書等に記載されているものを挙げることができる。これらの α -ナフトキノンジアジド化合物を合成する際に、ポリヒドロキシ化合物のヒドロキシ基に対して 1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロリドを 0.2~1.2

当量反応させることが好ましく、0.3~1.0 当量反応させることがより好ましい。1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロリドとしては、1,2-ジアゾナフトキノン-5-スルホン酸クロリド、1,2-ジアゾナフトキノン-4-スルホン酸クロリドを用いることができる。また、得られる α -ナフトキノンジアジド化合物は、1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸エステル基の位置および導入量の種々異なるものの混合物となるが、ヒドロキシ基のすべてが 1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸エステル化された化合物がこの混合物中に占める割合（完全にエステル化された化合物の含有率）は、5モル%以上であるのが好ましく、20~99モル%であるのがより好ましい。感光性組成物中に占めるこれらのポジ型に作用する感光性化合物（上記のような組み合わせを含む。）の量は 10~50 質量%であるのが好ましく、15~40 質量%であるのがより好ましい。

【0403】 α -キノンジアジド化合物は単独でも感光層を構成することができるが、アルカリ水に可溶な樹脂を結合剤（バインダー）として併用することが好ましい。このようなアルカリ水に可溶な樹脂としては、ノボラック型の樹脂があり、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、 α -、 m -および p -クレゾールホルムアルデヒド樹脂、 m -/ p -混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール（ α -、 m -、 p -、 m / p -混合および α / m -混合のいずれでもよい）混合ホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。また、フェノール変性キシレン樹脂、ポリヒドロキシステレン、ポリハロゲン化ヒドロキシステレン、特開昭 51-34711 号公報に記載されているようなフェノール性水酸基を含有するアクリル系樹脂も用いることができる。その他の好適なバインダーとして以下（1）~（13）に示すモノマーをその構成単位とする通常 1 万~20 万の分子量を持つ共重合体を挙げるることができる。

【0404】（1）芳香族水酸基を有するアクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類およびヒドロキシステレン類、例えば、 N -(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミドまたは N -(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、 α -、 m -および p -ヒドロキシステレン、 α -、 m -および p -ヒドロキシフェニルアクリレートまたはメタクリレート、（2）脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは 2-ヒドロキシエチルメタクリレート、（3）アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、メタコン酸などの不飽和カルボン酸、

【0405】（4）アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、アク

リル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、アクリル酸 4-ヒドロキシブチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレートなどの（置換）アクリル酸エステル、（5）メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、メタクリル酸 4-ヒドロキシブチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレートなどの（置換）メタクリル酸エステル、（6）アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミドおよびN-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなどのアクリルアミドもしくはメタクリルアミド、

【0406】（7）エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、（8）ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類、（9）スチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレンなどのスチレン類、（10）メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトンなどのビニルケトン類、（11）エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレンなどのオレフィン類、（12）N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど、（13）N-（o-アミノスルホンフェニル）アクリルアミド、N-（m-アミノスルホンフェニル）アクリルアミド、N-（p-アミノスルホンフェニル）アクリルアミド、N-〔1-（3-アミノスルホン）ナフチル〕アクリルアミド、N-（2-アミノスルホンエチル）アクリルアミドなどのアクリルアミド類、N-（o-アミノスルホンフェニル）メタクリルアミド、N-（m-アミノスルホンフェニル）メタクリルアミド、N-（p-アミノスルホンフェニル）メタクリルアミド、N-〔1-（3-アミノスルホン）ナフチル〕メタクリルアミド、N-（2-アミノ

スルホンエチル）メタクリルアミドなどのメタクリルアミド類、また、o-アミノスルホンフェニルアクリレート、m-アミノスルホンフェニルアクリレート、p-アミノスルホンフェニルアクリレート、1-（3-アミノスルホンフェニルナフチル）アクリレートなどのアクリル酸エステル類などの不飽和スルホンアミド、o-アミノスルホンフェニルメタクリレート、m-アミノスルホンフェニルメタクリレート、p-アミノスルホンフェニルメタクリレート、1-（3-アミノスルホンフェニルナフチル）メタクリレートなどのメタクリル酸エステル類などの不飽和スルホンアミド。

【0407】更に、上記モノマーと共重合しうるモノマーを共重合させてもよい。また、上記モノマーの共重合によって得られる共重合体を例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどによって修飾したものも含まれるがこれらに限定されるものではない。上記共重合体には上記（3）の不飽和カルボン酸を含有することが好ましく、その共重合体の好ましい酸価は0~10 meq/g、より好ましくは0.2~5.0 meq/gである。上記共重合体の好ましい分子量は1万~10万である。また、上記共重合体には必要に応じて、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂およびエポキシ樹脂を添加してもよい。このようなアルカリ可溶性の高分子化合物は単独で用いてもよく、2種以上組み合わせ用いてもよく、全感光性組成物の80質量%以下の添加量で用いられる。更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮合物を併用することは画像の感脂性を向上させるうえで好ましい。本発明における感光性組成物は、更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を含有することもできる。環状酸無水物類、フェノール類および有機酸類は、上述した画像記録層A-1に用いられる「（D）その他の成分」の説明と同様である。上記の環状酸無水物類、フェノール類および有機酸類の感光性組成物中に占める割合は、0.05~15質量%であるのが好ましく、0.1~5質量%であるのがより好ましい。

【0408】また、本発明における感光性組成物中には、現像条件に対する処理の安定性（いわゆる現像ラチチュード）を広げるため、特開昭62-251740号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の具体例、添加量等は、上述した画像記録層A-1に用いられる「（D）その他の成分」の説明と同様である。

【0409】本発明における感光性組成物中には、露光後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。焼き出し剤および画像着色剤それらの添加量等は、上述した画像記録層A-1に用いられる「(D)その他の成分」の説明と同様である。

【0410】感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体のアルミニウム板上に塗布される。ここで使用される溶媒としては、特開昭62-251739号公報に記載されているような有機溶剤が単独でまたは混合して用いられる。感光性組成物は、2~50質量%の固形分濃度で溶解され分散され、支持体上に塗布され乾燥される。支持体上に塗設される感光性組成物の層(感光層)の塗布量は用途により異なるが、一般的には、乾燥後の質量で0.3~4.0g/m²であるのが好ましい。塗布量が小さくなるにつれて画像を得るための露光量は小さくて済むが、膜強度は低下する。塗布量が大きくなるにつれ、露光量を必要とするが感光膜は強くなり、例えば、印刷版として用いた場合、印刷可能枚数の高い(高耐刷性の)印刷版が得られる。

【0411】感光性組成物中には、塗布面質を向上するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。その添加量は、全感光性組成物の0.001~1.0質量%であるのが好ましく、0.005~0.5質量%であるのがより好ましい。

【0412】感光性組成物中には、画像の感脂性を向上させるための感脂化剤(例えば、特開昭55-527号公報に記載のスチレン-無水マレイン酸共重合体のアルコールによるハーフエステル化物、ポリブタック樹脂、p-ヒドロキシスチレンの50%脂肪酸エステル)が加えられる。更には、塗膜の柔軟性、耐摩耗性を付与するための可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸またはメタクリル酸のオリゴマーおよびポリマーが挙げられる。中でも、リン酸トリクレジルが好ましい。また、感光性組成物中には、経時の安定性を広げるため、リン酸、亜リン酸、クエン酸、シュウ酸、ジピコリン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、スルホサリチル酸、4-メトキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、酒石酸等が加えられる。

【0413】また、感光性組成物中には、露光後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料などの色素を加えることができる。該色素としては、フリーラジカルまたは酸と反応して色調を変えるものが好ましく用いられる。例えば、ピクトリアピュ

アブルーBOH(保土谷化学社製)、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルレッド、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上、オリエント化学工業社製)、パテントピュアブルー(住友三国化学社製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(CI145170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)、プリリアントブルー、メチルグリーン、エリスリシンB、ベーシックフクシン、m-クレゾールパープル、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミナフトキノン、シアノー-p-ジエチルアミノフェニルアセトアニリド等に代表されるトリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、オキサジン系、キサンテン系、イミノナフトキノン系、アゾメチン系またはアントラキノンの色素が有色から無色あるいは異なる有色の色調へ変化する例として挙げられる。

【0414】一方、無色から有色に変化する変色剤としては、ロイコ色素および、例えば、トリフェニルアミン、ジフェニルアミン、o-クロロアニリン、1,2,3-トリフェニルグアニジン、ナフチルアミン、ジアミノジフェニルメタン、p,p'-ビス-ジメチルアミノジフェニルアミン、1,2-ジアニリノエチレン、p,p',p''-トリス-ジメチルアミノトリフェニルメタン、p,p'-ビス-ジメチルアミノジフェニルメチルイミン、p,p',p''-トリアミノ-o-メチルトリフェニルメタン、p,p'-ビス-ジメチルアミノジフェニル-4-アニリノナフチルメタン、p,p',p''-トリアミノトリフェニルメタンに代表される第一級または第二級アリールアミン系色素が挙げられる。特に好ましくはトリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系色素であり、更に好ましくはトリフェニルメタン系色素であり、特にピクトリアピュアブルーBOHである。上記色素は、感光製組成物中に通常約0.5~約10質量%、より好ましくは約1~約5質量%含有される。

【0415】感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体のアルミニウム板上に塗布される。ここで使用される溶媒としては、特開昭62-251739号公報に記載されているような有機溶剤が単独でまたは混合して用いられる。感光性組成物は、2~50質量%の固形分濃度で溶解され分散され、支持体上に塗布され乾燥される。支持体上に塗設される感光性組成物の層(感光層)の塗布量は用途により異なるが、一般的には、乾燥後の質量で0.3~4.0g/m²であるのが好ましい。塗布量が小さくなるにつれて画像を得るための露光量は小さくて済むが、膜強度は低下する。塗布量が大きくなるにつれ、露光量を必要とするが感光膜は強

くなり、例えば、印刷版として用いた場合、印刷可能枚数の高い（高耐刷性の）印刷版が得られる。感光性組成物中には、先に示したポジ型感光性組成物と同様に、塗布面質を向上するための界面活性剤を添加することができる。感光性平版印刷版の製造に当たっては裏面のバックコート層と表面の感光性組成物層のどちらが先に支持体上に塗布されてもよく、また両者が同時に塗布されてもよい。

【0416】本発明の感光性平版印刷版原版（PS版）の支持体の裏面には、重ねた場合の感光層の傷付きを防ぐための有機高分子化合物からなる被覆層（以下、この被覆層を「バックコート層」という。）が必要に応じて設けられる。このバックコート層の主成分としては、ガラス転移点20℃以上の、飽和共重合ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂および塩化ビニリデン共重合樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種の樹脂が用いられる。飽和共重合ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸ユニットとジオールユニットからなる。本発明に用いられるポリエステルのジカルボン酸ユニットとしてはフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、テトラブロムフタル酸、テトラクロルフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；アジピン酸、アゼライン酸、コハク酸、シュウ酸、スベリン酸、セバチン酸、マロン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸等が挙げられる。

【0417】バックコート層には、更に、着色のための染料や顔料、アルミニウム支持体との密着性向上のためのシランカップリング剤、ジアゾニウム塩からなるジアゾ樹脂、有機ホスホン酸、有機リン酸、カチオン性ポリマー等、更には滑り剤として通常用いられるワックス、高級脂肪酸、高級脂肪酸アミド、ジメチルシロキサンからなるシリコン化合物、変性ジメチルシロキサン、ポリエチレン粉末等が適宜加えられる。バックコート層の厚さは基本的には合紙がなくとも感光層を傷付けにくい厚みがあればよく、0.01~8μmの範囲が好ましい。厚さ0.01μm以下ではPS版を重ねて取り扱った場合の感光層の擦れ傷を防ぐことができない。厚さが8μmを超えると印刷中、印刷版周辺で用いられる薬品によってバックコート層が膨潤して厚みが変動し、印圧が変化して印刷特性を劣化させることがある。バックコート層をアルミニウム支持体の裏面に被覆するには種々の方法が適用できる。例えば、適当な溶媒に溶液にして、または乳化分散液にして塗布し乾燥する方法、あらかじめフィルム状に成形したものを接着剤や熱でアルミニウム支持体に貼り合わせる方法、溶融押し出し機で溶融皮膜を形成し、支持体に貼り合わせる方法が挙げられるが、上記の塗布量を確保する上で最も好ましいのは溶液にして塗布し乾燥する方法である。ここで使用される溶媒としては、特開昭62-251739号公報に記載されているような有機溶剤が単独でまたは混合して用い

られる。

【0418】上記のようにして設けられた感光層の表面には、真空焼き枠を用いた密着露光の際の真空引きの時間を短縮し、かつ、焼きボケを防ぐため、マット層が設けられる。具体的には、特開昭50-125805号公報、特公昭57-6582号公報、同61-28986号公報に記載されているようなマット層を設ける方法、特公昭62-62337号公報に記載されているような固体粉末を熱融着させる方法等が挙げられる。本発明に用いられるマット層の平均径は100μm以下が好ましく、これよりも平均径が大きくなるとPS版を重ねて保存する場合、感光層とバックコート層との接触面積が増大し、滑り性が低下し、感光層およびバックコート層双方の表面に擦れ傷を生じやすい。マット層の平均高さは10μm以下であるのが好ましく、2~8μmであるのがより好ましい。この範囲より平均高さが高いと細線が付きにくく、ハイライトドットも点減りし、調子再現上好ましくない。平均高さが2μm以下では真空密着性が不十分で焼きボケを生じる。マット層の塗布量は5~200mg/m²であるのが好ましく、20~150mg/m²であるのがより好ましい。塗布量がこの範囲よりも大きいと感光層とバックコート層との接触面積が増大し擦れ傷の原因となり、これよりも小さいと真空密着性が不十分となる。

【0419】＜画像記録層E＞画像記録層Eは、コンベンショナルタイプのネガ画像記録層、即ち、アナログ型ネガ画像記録層である。

【0420】本発明に用いられる画像記録層Eの感光性組成物について詳しく説明する。この感光性組成物に使用されるジアゾ樹脂は、芳香族ジアゾニウム塩と活性カルボニル基含有化合物、例えば、ホルムアルデヒドとの縮合物で代表されるジアゾ樹脂である。上記ジアゾ樹脂としては、例えば、p-ジアゾフェニルアミン類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどのアルデヒドとの縮合物とヘキサフルオロリン酸塩またはテトラフルオロホウ酸塩との反応生成物である有機溶媒可溶性ジアゾ樹脂無機塩や、特公昭47-1167号公報に記載されているような前記縮合物とのスルホン酸塩類、例えば、p-ートルエンスルホン酸、プロピルナフタレンスルホン酸、ブチルナフタレンスルホン酸、ジブチルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸との反応生成物である有機溶媒可溶性ジアゾ樹脂有機塩が挙げられる。特に、特開昭59-78340号公報に記載の6量体以上を20モル%以上含んでいる高分子量ジアゾ化合物が好ましい。また特開昭58-27141号公報に示されているような3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミンを4,4'-ビス-メトキシ-メチルジフェニルエーテルで縮合させメシチレンスルホン酸塩としたものなども適当である。更に特公昭49-48

001号公報に記載された芳香族化合物との共縮合ジアゾ樹脂や、特開平2-29650号公報に記載された酸基を有する芳香族化合物との共縮合ジアゾ樹脂も好ましく用いられる。また、特開平4-18559号公報に記載された酸基を有するアルデヒドまたはアセタール化合物で縮合されたジアゾ樹脂も同様に好ましく用いることができる。更に、カルボキシル基、スルホン酸基、スルフィン酸基、リンの酸素酸基およびヒドロキシ基のうち少なくとも一つの有機基を有する芳香族化合物と、ジアゾニウム化合物、好ましくは芳香族ジアゾニウム化合物を構造単位として含む共縮合体も好ましい。なお、上記ジアゾ樹脂を単独で用いてもよく、2種以上の混合物を用いてもよい。ジアゾ樹脂は全体で感光層中に1~70質量%、特に3~60質量%含有されるのが好ましい。

【0421】本発明に用いられるアルカリ可溶性もしくは膨潤性の高分子化合物としては、酸含量0.1~5.0meq/g、好ましくは0.2~3.0meq/gであり、実質的に水不溶性（即ち、中性または酸性水溶液に不溶性）で、皮膜形成性を有する有機高分子化合物であるが、アルカリ水溶液系現像液に溶解しまたは膨潤することができ、かつ前記の感光性ジアゾ樹脂の共存下で光硬化して上記現像液に不溶化しまたは非膨潤化するものが好ましい。なお、酸含量0.1meq/g未満では現像が困難であり、5.0meq/gを超えると現像時の画像強度が著しく弱くなる。特に好適な結合剤としてはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸またはマレイン酸を必須成分として含む共重合体、例えば、特開昭50-118802号公報に記載されているような2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタアクリレート、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリル、アクリル酸またはメタクリル酸および必要に応じて他の共重合可能なモノマーとの多元共重合体、特開昭53-120903号公報に記載されているような末端がヒドロキシ基であり、かつジカルボン酸エステル残基を含む基でエステル化されたアクリル酸またはメタクリル酸、アクリル酸、またはメタクリル酸および必要に応じて他の共重合可能なモノマーとの多元共重合体、特開昭54-98614号公報に記載されているような芳香族性酸基を末端に有する単量体（例えば、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド）、アクリル酸またはメタクリル酸および必要に応じてヒドロキシステレン類やアミノスルホニルフェニル基を有する（メタ）アクリルアミド類または（メタ）アクリル酸エステル類等の他の共重合可能なモノマーとの多元共重合体、特開昭56-4144号公報に記載されているようなアルキルアクリレート、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリルおよび不飽和カルボン酸よりなる多元共重合体を挙げるができる。またこの他、酸性ポリビニルアルコール誘導体や酸性セルロース誘導体も有用である。またポリビニルアセタールやポリウレタンをアル

カリ可溶化した特公昭54-19773号公報、特開昭57-94747号公報、同60-182437号公報、同62-58242号公報、同62-123453号公報に記載の結合剤も有用である。上記結合剤の好ましい分子量は0.5~20万であり、更に好ましくは2~15万である。上記結合剤は単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

【0422】感光性平版印刷版の感光層におけるこれらのジアゾ樹脂と結合剤の含有量は、これら両者の総量を基準にしてジアゾ樹脂3~60質量%、結合剤は97~40質量%が適当である。ジアゾ樹脂の含有量は少ない方が感度は高いが、3質量%より低下すると結合剤を光硬化させるためには不十分となり現像時に光硬化膜が現像液によって膨潤し膜が弱くなる。逆に、ジアゾ樹脂の含有量が60質量%より多くなると感度が低くなり実用上難点が出てくる。したがって、より好ましい範囲は、ジアゾ樹脂5~40質量%で結合剤95~60質量%である。

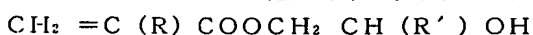
【0423】本発明における光重合性組成物は、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物、光重合開始剤および高分子化合物を必須成分として含んでいる。エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物とは、その化学構造中に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する化合物であって、例えば、モノマー、プレポリマー（即ち、2量体、3量体およびオリゴマー）、それらの混合物、それらの共重合体などの化学的形態をもつ。それらの例としては不飽和カルボン酸およびその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。

【0424】不飽和カルボン酸の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸がある。不飽和カルボン酸の塩としては、前述の酸のアルカリ金属塩、例えば、ナトリウム塩およびカリウム塩がある。脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルの具体例としてはアクリル酸エステル、例えば、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテ

トラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマーが挙げられる。メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチルプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビスー〔p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビスー〔p-(メタクリルオキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタン等が挙げられる。イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等が挙げられる。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラクロトネート等が挙げられる。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等が挙げられる。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリストールジマレート、ソルビトールテトラマレート等が挙げられる。更に、前述のエステルの混合物も挙げることができる。

【0425】脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミドが挙げられる。

【0426】その他の例としては、特公昭48-41708号公報に記載されている1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記の一般式で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加せしめた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。



(ただし、RおよびR'は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を示す。)

本発明で用いられる光重合開始剤としては、米国特許第

2, 367, 660号明細書に記載されているビシナールポリケタルドニル化合物、米国特許第2, 367, 661号明細書および同第2, 367, 670号明細書に記載されている α -カルボニル化合物、米国特許第2, 448, 828号明細書に記載されているアシロインエーテル、米国特許第2, 722, 512号明細書に記載されている α 位が炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3, 046, 127号明細書および同第2, 951, 758号明細書に記載されている多核キノン化合物、米国特許第3, 549, 367号明細書に記載されているトリアリールイミダゾールダイマー/p-アミノフェニルケトンの組み合わせ、米国特許第3, 870, 524号明細書に記載されているベンゾチアゾール系化合物、米国特許第4, 239, 850号明細書に記載されているベンゾチアゾール系化合物/トリハロメチル-s-トリアジン系化合物および米国特許第3, 751, 259号明細書に記載されているアクリジンおよびフェナジン化合物、米国特許第4, 212, 970号明細書に記載されているオキサジアゾール化合物等が含まれ、その使用量は光重合性組成物の総質量を基準にして、約0.5~約15質量%、好ましくは、2~10質量%の範囲である。

【0427】本発明で用いる高分子重合体としては、特公昭59-44615号公報に記載されているようなベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー共重合体；特公昭54-34327号公報に記載されているようなメタクリル酸/メタクリル酸メチルまたはメタクリル酸エチル/C₄~C₁₅のアルキル基を有するメタクリル酸アルキル共重合体；その他特公昭58-12577号公報、特公昭54-25957号公報および特開昭54-92723号公報に記載されているような(メタ)アクリル酸共重合体；特開昭59-53836号公報に記載されているようなアリル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー共重合体、特開昭59-71048号公報に記載されている無水マレイン酸共重合体にペンタエリスリトールトリアクリレートを半エステル化で付加させたものやビニルメタクリレート/メタクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー共重合体等の重合体中に-COOH、-PO₃H₂、-SO₃H、-SO₂NH₂、-SO₂NHCO-等の基を有し、酸価50~200の酸性ビニル共重合体を挙げることができる。

【0428】特にこれらの中でベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー共重合体およびアリル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー共重合体が好適である。これらの高分子重合体は、単独でまたは2種以上の混合

物として用いることができる。高分子重合体の分子量は、その重合体の種類により広範な値をとりうるが、一般には5,000~100万、好ましくは、1万~50万のものが好適である。高分子重合体の使用量は、全光重合性組成物に対して10~90質量%であるのが好ましく、30~85質量%であるのがより好ましい。

【0429】以上の他に感光層には更に熱重合防止剤を加えておくことが好ましい。熱重合防止剤としては、例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカタコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンゾイミダゾールが挙げられる。また、場合によっては感光層の着色を目的として染料または顔料や、焼き出し剤としてpH指示薬、塗布性を改良するためのフッ素系界面活性剤やセルロースアルキルエーテル等を添加することもできる。

【0430】また、空気中の酸素の影響による重合禁止作用を防止するため、ワックス剤を添加することができる。ワックス剤として用いられるものは、常温では固体であるが塗布液中では溶解し、塗布・乾燥過程に表面に析出するようなものである。例えば、ステアリン酸、ベヘン酸のような高級脂肪酸、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、その他高級アルコール等が挙げられる。

【0431】空気中の酸素による重合禁止作用を完全に防止するために、例えば、ポリビニルアルコール、酸性セルロース類などのような酸素遮断性に優れたポリマーよりなる保護層を設けてもよい。このような保護層の塗布方法については例えば、米国特許第3,458,311号明細書および特公昭55-49729号公報に詳しく記載されている。本発明に用いられる光架橋性組成物は、光二量化可能な不飽和結合を有する光架橋性重合体、増感剤を必須成分として有する。

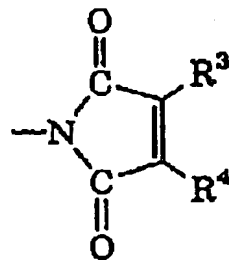
【0432】本発明に用いられる組成物に使用される、光二量化可能な不飽和結合を有する光架橋性重合体としては、マレイミド基、シンナミル基、シンナモイル基、シンナミリデン基、シンナミリデンアセチル基、カルコン基等の官能基を側鎖または主鎖に有する感光性重合体が挙げられる。特に、マレイミド基を側鎖に有する重合体および分子鎖中にケイ酸骨格を有するポリエステル樹脂は比較的高い感度を有している。

【0433】このようなマレイミド基を側鎖に有する光二量化可能な重合体としては、特開昭52-988号公報(対応米国特許第4,079,041号明細書)や、独国特許第2,626,769号明細書、欧州特許第21,019号明細書、欧州特許第3,552号明細書やディー・アンゲバンドウテ・マクロモレクラーレ・ケミー(Die Angewandte Makromol

ekulare Chemie) 115 (1983) の p. 163-181に記載されている下記一般式(I I) :

【0434】

【化50】

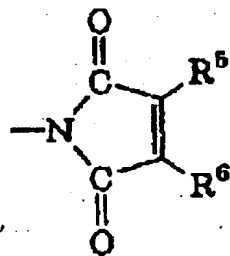


(III)

【0435】(式中、R³ および R⁴ は、それぞれ独立して、最高4個の炭素原子を有するアルキル基を表す。ただし、R³ と R⁴ とは、一緒になって5員または6員の炭素環を形成してもよい。)で表されるマレイミド基を側鎖に有する重合体や、特開昭49-128991号公報、同49-128992号公報、同49-128993号公報、同50-5376号公報、同50-5377号公報、同50-5379号公報、同50-5378号公報、同50-5380号公報、同53-5298号公報、同53-5299号公報、同53-5300号公報、同50-50107号公報、同51-47940号公報、同52-13907号公報、同50-45076号公報、同52-121700号公報、同50-10884号公報、同50-45087号公報、独国特許第2,349,948号明細書、同第2,616,276号明細書に記載されている下記一般式(I V) :

【0436】

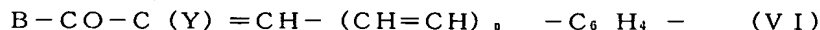
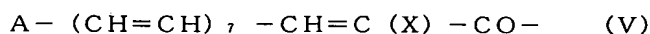
【化51】



(IV)

【0437】(式中、R⁵ は、芳香族基を表し、R⁶ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはシアノ基を表す。)で表されるマレイミド基を側鎖に有する重合体等を挙げることができる。これらの重合体の平均分子量は1000以上、好ましくは1~10万である。これらの重合体は1分子あたり平均2個以上のマレイミド基を側鎖に有する。これらのマレイミド基を側鎖に有する重合体の中でも、特に酸基を有する重合体が、現像時アルカリ水を用いることができ、公害防止の観点から有利である。酸基を有するマレイミド基含有重合体の酸価は20~300の範囲が好ましく、更に好ましくは5

0~200の範囲である。特にこれらの酸価を有する重合体の中でもディー・アングバンドウテ・マクロモレキュラー・ケミー128(1984)p.71-91に記載されているようなN-(2-(メタクリロイルオキシ)エチル)-2,3-ジメチルマレイミドと、メタクリル酸またはアクリル酸との共重合体が有用である。この共重合体の合成に際して第3成分のビニルモノマーを共重合することによって目的に応じた多元共重合体を容易に合成することができる。例えば、第3成分のビニル*



(式中、Aは、アリール基、置換アリール基、フリル基またはチエニル基を表し、Bは、アルコキシ基、アリール基、置換アリール基またはアルキル基を表し、Xは、-H、-CN、ハロゲン原子、フェニル基またはアルキル基を表し、Yは、-H、-CN、ハロゲン原子、フェニル基またはアルキル基を表し、nは、0または1を表す)。

【0439】一般式(V)または(VI)で表される基を側鎖として少なくとも2個有する重合体の具体例は、上記一般式(V)または(VI)で表される基を含有するアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルまたはビニルエーテル化合物の単独重合体、これらの2種以上の共重合体、および必要に応じて他の付加重合性ビニルモノマーと共重合させた共重合体がある。一般式(V)または(VI)で表される基を含有するアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルまたはビニルエーテル化合物としては英国特許第949,919号明細書、特公昭45-36755号公報、特公昭46-4603号公報、特開昭47-34794号公報、特公昭49-14352号公報、特公昭49-28122号公報、特開昭49-36794号公報、特開昭49-103975号公報、特公昭50-11283号公報、特公昭50-24621号公報、特公昭51-4811号公報、特公昭55-44930号公報、特公昭56-37244号公報、特公昭56-52923号公報、特公昭57-28488号公報等に記載されているものを挙げることができる。これらのうち好ましいものは側鎖にケイ皮酸エステル基を含有するポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、またはポリビニルエーテル化合物等が挙げられる。これらの感光性高分子化合物の好適な分子量範囲は2,000~1,000,000である。より好ましくは10,000~200,000である。

【0440】その他、主鎖に光二量化可能な不飽和二重結合を有する架橋性重合体としては、フェニレンジアクリル酸またはそのアルキルエステルとグリコールとの縮合によって製造された感光性ポリエステルが挙げられ、これは高い感光性を有する。これらのポリマーを、アルカリ性水溶液に可溶化する試みも多く、例えば、特開昭60-191244号公報には、側鎖にカルボキシル基

*モノマーとして、そのホモポリマーのガラス転移点が室温以下のアルキルメタクリレートやアルキルアクリレートをを用いることによって共重合体に柔軟性を与えることができる。

【0438】その他、本発明に用いる光二量化可能な不飽和結合を有する光架橋性重合体としては、下記一般式(V)または(VI)で表される基を少なくとも2個有する重合体が挙げられる。

を導入した感光性高分子化合物等からなるアルカリ水現像可能な感光性組成物が記載されている。その他、米国特許第2,861,058号明細書には、ポリビニルアルコールの水酸基にケイ皮酸クロライドと酸無水物とを反応させて、感光性と同時にアルカリ水可溶性を付与したものを得る方法、米国特許第2,835,656号明細書には無水マレイン酸とスチレンとの共重合体に、β-ヒドロキシエチルケイ皮酸エステルを反応させる方法、米国特許第3,357,831号明細書にはケイ皮酸アクリルエステル系共重合体にメタアクリル酸を導入する方法、米国特許第3,702,765号明細書にはフェノキシ樹脂に、p-フェニレンジアクリル酸モノエチルエステルをエステル化し、後に加水分解する方法、特開昭63-218945号公報には、不飽和二重結合の一部に活性メルカプトカルボン酸を付加する方法など種々の方法が記載されている。

【0441】これらの感光性重合体の含有量は、感光層の全質量に対して、20~99質量%、好ましくは50~99質量%であるのが適当である。本発明に用いられる光架橋性組成物に用いられる増感剤としては、300nm以上の範囲で実際に十分な光吸収を可能にするような極大吸収を有する三重項増感剤が好ましい。このような増感剤としては、ベンゾフェノン誘導体、ベンズアンスロン誘導体、キノン類、アントラキノン類、芳香族ニトロ化合物、ナフトチアゾリン誘導体、ベンゾチアゾリン誘導体、キサントン類、ナフトチアゾール誘導体、ケトクマリン化合物、ベンゾチアゾール誘導体、ナフトフラノン化合物、ベンゾイン化合物、アセトフェノン化合物、フルオレノン化合物、ピリリウム塩、チアピリリウム塩等を挙げることができる。具体的にはミヒラーケトン、N,N'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ベンズアンスロン、(3-メチル-1,3-ジアザ-1,9-ベンズ)アンスロンピクラミド、5-ニトロアセナフテン、2-ニトロフルオレン、2-ジベンゾイルメチレン-3-メチルナフトチアゾリン、3,3-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、2,4,6-トリフェニルチアピリリウムパークロレート、2-(p-クロルベンゾイル)ナフトチアゾール、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、

2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、9-フルオレノン、2-クロロ-9-フルオレノン、2-メチル-9-フルオレノン、9, 10-アントラキノ、2-エチル-9, 10-アントラキノ、2-テブチル-9, 10-アントラキノ、2, 6-ジクロロ-9, 10-アントラキノ、キサントン、2-メチルキサントン、2-メトキシキサントン、ジベンザルアセトン、p-(ジメチルアミノ)フェニルスチリルケトン、p-(ジメチルアミノ)フェニル-p-メチルスチリルケトン等が挙げられる。

【0442】更に、チオキサントン誘導体、例えば、2-クロルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジメチルチオキサントン等や、独国特許第3, 018, 891号明細書および同3, 117, 568号ならびに欧州特許第33720号明細書ならびに英国特許第2, 075, 506号明細書に記載されているような置換されたチオキサントン類を用いるのがよい。更に、メロシアニン色素類、例えば、2-(ヘテロサイクリルカルボニルメチレン)ベンゾ(またはナフト)チアゾリン、2-(ジヘテロサイクリルカルボニルメチレン)ベンゾ(またはナフト)チアゾリン、2-ジベンゾイルメチレンベンゾ(またはナフト)チアゾリン類で、具体的には、特公昭52-129791号公報に記載されている2-[ビス(2-フロイル)メチレン]-3-メチルベンゾチアゾリン、2-[ビス(2-テノイル)メチレン]-3-メチルベンゾチアゾリン、2-[ビス(2-フロイル)メチレン]-3-メチルベンゾチアゾリン、2-[ビス(2-フロイル)メチレン]-3-メチルナフトチアゾリン、2-(2-フロイル)メチレン-3-メチルベンゾチアゾリン、2-ベンゾイルメチレン-3-メチルベンゾチアゾリン、2-ビス(ベンゾイルメチレン)ベンゾチアゾリン、2-ビス(ベンゾイルメチレン)ナフトチアゾリンや、特公昭45-8832号公報に記載されている、チオバルビツール酸環を有するチアゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンゾセレナゾール系の増感色素、特開平3-54566号公報および特開平6-107718号公報に記載されている増感剤も有用である。

【0443】本発明に用いられる感光性組成物は、組成物中にジアゾ樹脂を含むことが好ましい。ジアゾ樹脂としては下記一般式(VII)で示される芳香族ジアゾニウム化合物が挙げられる。

【0444】

【化52】

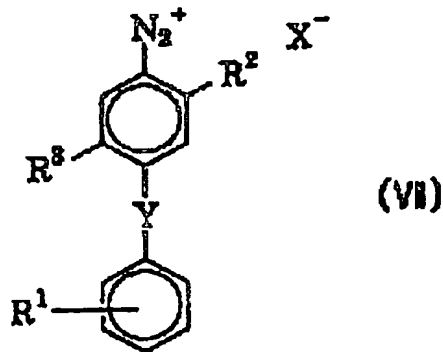
10

20

30

40

50



【0445】式中、R¹ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシエステル基またはカルボキシ基を示し、好ましくは水素原子、炭素数1~5個のアルキル基またはヒドロキシ基を示す。R² は、水素原子、アルキル基またはアルコキシ基を示し、好ましくは水素原子を示す。R³ は、水素原子、アルキル基またはアルコキシ基を示し、好ましくは水素原子を示す。X⁻ は、アニオンを示し、好ましくはpKaが4以下の無機酸または有機酸のアニオンを示す。具体的には、ハロゲン化水素酸、例えば、フッ化水素酸、塩化水素酸、塩化水素酸-塩化亜鉛コンプレックス、臭化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸(5価のリン)、特にオルトリン酸、無機イソ-およびヘテロ多酸、例えば、リタングステン酸、リンモリブデン酸、脂肪族または芳香族ホスホン酸あるいはその半エステル、アルソン酸、ホスフィン酸、トリフルオロ酢酸などのフルオロカルボン酸、アミドスルホン酸、セレン酸、弗硼化水素酸、ヘキサフルオロリン酸、過塩素酸、更に脂肪族および芳香族スルホン酸、例えば、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などのフルオロアルカンスルホン酸、ラウリルスルホン酸、ジオクチルスルホコハク酸、ジシクロヘキシルスルホコハク酸、カンファースルホン酸、トリルオキシ-3-プロパンスルホン酸、ノニルフェノキシ-3-プロパンスルホン酸、ノニルフェノキシ-4-ブタンスルホン酸、ジブチルフェノキシ-3-プロパンスルホン酸、ジアミルフェノキシ-3-プロパンスルホン酸、ジノニルフェノキシ-3-プロパンスルホン酸、ジブチルフェノキシ-4-ブタンスルホン酸、ジノニルフェノキシ-4-ブタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、メシチレンスルホン酸、p-クロロベンゼンスルホン酸、2, 5-ジクロロベンゼンスルホン酸、スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、p-アセチルベンゼンスルホン酸、5-ニトロ-ο-トルエンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-プロモベンゼンスルホン酸、2-クロロ-5-ニトロベンゼンスルホン酸、ブチルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ブトキシベンゼンスルホン酸、ドデシルオキシベン

ゼンスルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルベンゼンスルホン酸、イソプロピルナフタレンスルホン酸、ブチルナフタレンスルホン酸、ヘキシルナフタレンスルホン酸、オクチルナフタレンスルホン酸、ブトキシナフタレンスルホン酸、ドデシルオキシナフタレンスルホン酸、ジブチルナフタレンスルホン酸、ジオクチルナフタレンスルホン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、トリブチルナフタレンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、ナフタリン-1-スルホン酸、ナフタリン-2-スルホン酸、1, 8-ジニトロ-ナフタリン-3, 6-ジスルホン酸、4, 4'-ジアジド-スチルベン-3, 3'-ジスルホン酸、1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸、1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸および1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸のアニオンまたはこれらのアニオンの混合物が含まれる。Yは-NH-、-O-または-S-を示し、好ましくは-NH-を示す。

【0446】上記一般式(VII)で示される芳香族ジアゾニウム化合物の具体例としては、4-ジアゾフェニルアミン、4'-ヒドロキシ-4-ジアゾフェニルアミン、4'-メチル-4-ジアゾフェニルアミン、4'-エチル-4-ジアゾフェニルアミン、4'-n-プロピル-4-ジアゾフェニルアミン、4'-i-プロピル-4-ジアゾフェニルアミン、4'-n-ブチル-4-ジアゾフェニルアミン、4'-ヒドロキシメチル-4-ジアゾフェニルアミン、4'-β-ヒドロキシエチル-4-ジアゾフェニルアミン、4'-γ-ヒドロキシプロピル-4-ジアゾフェニルアミン、4'-メトキシメチル-4-ジアゾフェニルアミン、4'-エトキシメチル-4-ジアゾフェニルアミン、4'-β-メトキシエチル-4-ジアゾフェニルアミン、4'-β-エトキシエチル-4-ジアゾフェニルアミン、4'-カルボキシ-4-ジアゾフェニルアミン、3-メチル-4-ジアゾフェニルアミン、3-エチル-4-ジアゾフェニルアミン、3'-メチル-4-ジアゾフェニルアミン、3, 3'-ジメチル-4-ジアゾフェニルアミン、2'-カルボキシ-4-ジアゾフェニルアミン、4-ジアゾフェニルエーテル、4'-メチル-4-ジアゾフェニルエーテル、3, 4'-ジメチル-4-ジアゾフェニルエーテル、4'-カルボキシ-4-ジアゾフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4-ジアゾフェニルエーテル、4-ジアゾフェニルスルフィド、4'-メチル-4-ジアゾフェニルスルフィド等の塩が挙げられる。このうち、特に好ましい芳香族ジアゾニウム化合物は、4-ジアゾフェニルアミン塩である。

【0447】この他に、必要により結合剤、可塑剤等を含ませることができる。結合剤の具体例としては、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリアクリ

ル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステル、アクリロニトリル、塩化ビニル、スチレン、ブタジエンなどのモノマーの少なくとも1種との共重合体、ポリアミド、メチルセルロース、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体等がある。

【0448】可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジヘキシルフタレート等フタル酸ジアルキルエステル、オリゴエチレングリコールアルキルエステル、リン酸エステル系の可塑剤等を使用することができる。場合によっては感光層の着色を目的として、染料もしくは顔料や焼出し剤としてpH指示薬、塗布性を改良するためのフッ素系界面活性剤やセルロースアルキルエーテル等を添加することもできる。

【0449】更に、感光層中には、熱重合防止剤や酸化防止剤を配合してもよく、例えば、ヒドロキノ-、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノ-、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-tert-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンゾイミダゾール等が有用なものと挙げられる。

【0450】本発明における感光性平版印刷版は、前記の各感光性組成物の成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布することによって得られる。前述したように、上記溶媒は、中間層に含有される水不溶、かつアルカリ可溶性の高分子化合物を溶解しないものが選択される。具体的には、例えば、γ-ブチロラクトン、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、水、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフルフリルアルコール、アセトン、ジアセトンアルコール、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ジエチレングリコールジメチルエーテルおよびこれらの溶媒の混合物から適切に選択して使用することができる。

【0451】上記成分の濃度(固形分)は、2~50質量%が適当である。塗布量としては0.5~4.0g/m²であるのが好ましい。0.5g/m²よりも少ないと耐刷性が劣化する。4.0g/m²よりも多いと耐刷性は向上するが、感度が低下してしまう。

【0452】本発明に用いられる感光性組成物には、塗布法を改良するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全感光性組成物の0.01~1質量%であり、更に

好ましくは0.05~0.5質量%である。以上のようにして得られた平版印刷版では原画フィルムに対して忠実な印刷物を得ることができるが焼きボケおよび印刷物のがさつき感が悪い。焼きボケを改良する方法としてこのようにして設けられた感光量の表面を凹凸にする方法がある。例えば、特開昭61-258255号公報に記載されているように感光液中に数 μm の粒子を添加し、それを塗布する方法があるがこの方法では焼きボケの改良効果も小さく、かつ、がさつき感は全く改良されない。

【0453】ところが、例えば、特開昭50-125805号公報、特公昭57-6582号公報、同61-28986号公報および同62-62337号公報に記載されているような感光量の表面に凹凸となる成分をつける方法を用いると焼きボケは改良され、更に印刷物のがさつき感が良化する。更に、特公昭55-30619号公報に記載されているように感光物の感光波長領域に吸収を持つ光吸収剤をマット層中に含有させると焼きボケおよびがさつき感が更に良化する。また1インチ175線の線数からなる原画フィルムよりも焼きボケしやすく、印刷物のがさつき感が出やすい1インチ300線以上の線数からなる原画フィルムおよびFMスクリーニングにより得られた原画フィルムを用いても良好な印刷物を得ることができる。以上のように感光性印刷版の感光層表面に設けられた微少パターンは次のようなものが好ましい。即ち、塗布部分の高さは1~40 μm 、特に2~20 μm の範囲が好ましく、大きさ(幅)は10~10000 μm 、特に20~200 μm の範囲が好ましい。また量は1~1000個/ mm^2 、好ましくは5~500個/ mm^2 の範囲である。

【0454】〔露光および現像処理〕本発明の平版印刷版原版は、像露光された後に現像処理を施され、平版印刷版とされる。像露光に用いられる活性光線の光源としてはカーボンアーク灯、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、タングステンランプ、ケミカルランプなどがある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。また、g線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム(レーザービーム)も使用される。レーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrFエキシマレーザー、半導体レーザー、YAGレーザー、YAG-SHGレーザーなどが挙げられる。

【0455】つぎに、これらの画像記録層に用いることができる現像液について説明する。本発明においては、現像液は特に限定されず、画像記録層の種類に応じて、従来公知の現像液を用いることができる。

【0456】＜現像液1(アルカリ金属ケイ酸塩を実質的に含有せず、かつ、糖類を含有する現像液)＞現像液1は、非シリケート系アルカリ現像処理液である。非シリケート系アルカリ現像処理液は、アルカリ性の水溶液

であって、非還元糖と塩基(ケイ酸塩を除く。)とを主成分とする現像液である。非還元糖と塩基(ケイ酸塩を除く。)の構成としては、特開平8-160631号公報、特開平8-234447号公報および特開平8-305039号公報に記載されているものが適当である。非シリケート系アルカリ現像処理液は、pH9.0~14.0であるのが一般的である。

【0457】この非還元糖と塩基とを含有するアルカリ水溶液において、「非還元糖」とは、遊離性のアルデヒド基やケトン基を持たないために還元性を有しない糖類を意味する。非還元糖は、還元基同士の結合したトレハロース型少糖類と、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体と、糖類に水素添加して還元した糖アルコールとに分類され、これらのいずれも好適に用いることができる。

【0458】上記トレハロース型少糖類としては、例えば、サッカロース、トレハロースが挙げられる。上記配糖体としては、例えば、アルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体等が挙げられる。上記糖アルコールとしては、例えば、D、L-アラビット、リビット、キシリット、D、L-ソルビット、D、L-マンニット、D、L-イジット、D、L-タリッド、ズリシット、アロズルシット等；二糖類の水素添加で得られるマルチトール、オリゴ糖の水素添加で得られる還元体(還元水あめ)等が挙げられる。上述した非還元糖の中でも、糖アルコール、サッカロースが好ましく、D-ソルビット、サッカロース、還元水あめが適度なpH領域に緩衝作用がある点および低価格である点でより好ましい。これらの非還元糖は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。アルカリ水溶液における非還元糖の含有量は、0.1~30質量%であるのが好ましく、1~20質量%であるのがより好ましい。含有量が少なすぎると、十分な緩衝作用が得られない。また、含有量が多すぎると、高濃縮化しにくく、また、原価アップの問題が出てくる。なお、還元糖を塩基と組み合わせ使用した場合、経時的に褐色に変色し、pHも徐々に下がり、よって現像性が低下するという問題点がある。

【0459】上記非還元糖と組み合わせ用いられる塩基としては、従来公知のアルカリ剤を適宜選択することができる。アルカリ剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三アンモニウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、リン酸二アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウム等の無機アルカリ剤、クエン酸カリウム、クエン酸三カリウム、クエン酸ナトリウム等が挙げられる。アルカリ剤としては、更に、モノメチルアミ

ン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も好適に挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0460】中でも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。これらを用いると、非還元糖に対する添加量を調整することにより、広いpH領域においてpH調整が可能となるためである。また、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等もそれ自身に緩衝作用があるので好ましい。

【0461】これらのアルカリ剤は、現像液がpH9.0~14.0になるように添加される。その添加量は希望のpHおよび非還元糖の種類と添加量によって決められる。現像液1は、pH10.0~13.5であるのが好ましく、pH10.0~13.2であるのがより好ましい。なお、現像液1においては、非還元糖と塩基との組み合わせに代えて、非還元糖のアルカリ金属塩を主成分として用いることもできる。この非還元糖塩は、非還元糖とアルカリ金属水酸化物とを混合し、該非還元糖の融点以上に加熱し、脱水する方法、または、非還元糖とアルカリ金属水酸化物との混合水溶液を乾燥させる方法によって得ることができる。

【0462】現像液1には、更に、特開平8-160631号公報および特開平8-134447号公報に記載されている、糖類以外の弱酸と強塩基とからなるアルカリ性緩衝液を併用することができる。このような緩衝液として用いられる弱酸としては、解離定数(pK_a)が10.0~13.2のものが好ましい。このような弱酸としては、Pergamon Press社発行の「IONISATION CONSTANTS OF ORGANIC ACIDS IN AQUEOUS SOLUTION」に記載されているもの等から選ぶことができる。例えば、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール-1(pK_a12.74)、トリフルオロエタノール(同12.37)、トリクロロエタノール(同12.24)等のアルコール類；ピリジン-2-アルデヒド(同12.68)、ピリジン-4-アルデヒド(同12.05)等のアルデヒド類；サリチル酸(同13.0)、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸(同12.84)、カテコール(同12.6)、没食子酸(同12.4)、スルホサリチル酸(同11.7)、3,4-ジヒドロキシスルホン酸(同12.2)、3,4-ジヒドロキシ安息香酸(同11.94)、1,2,4-トリヒドロキシベンゼン(同11.82)、ハイドロキノン(同11.56)、ピロガロール(同11.34)、*o*-ク

レゾール(同10.33)、レゾルソノール(同11.27)、*p*-クレゾール(同10.27)、*m*-クレゾール(同10.09)等のフェノール性水酸基を有する化合物；

【0463】2-ブタノンオキシム(同12.45)、アセトキシム(同12.42)、1,2-シクロヘプタジオンジオキシム(同12.3)、2-ヒドロキシベンズアルデヒドオキシム(同12.10)、ジメチルグリオキシム(同11.9)、エタンジアミドジオキシム(同11.37)、アセトフェノンオキシム(同11.35)等のオキシム類；アデノシン(同12.56)、イノシン(同12.5)、グアニン(同12.3)、シトシン(同12.2)、ヒポキサンチン(同12.1)、キサンチン(同11.9)等の核酸関連物質；ジエチルアミノメチルホスホン酸(同12.32)、1-アミノ-3,3,3-トリフルオロ安息香酸(同12.29)、イソプロピリデンジホスホン酸(同12.10)、1,1-エチリデンジホスホン酸(同11.54)、1,1-エチリデンジホスホン酸1-ヒドロキシ(同11.52)、ベンズイミダゾール(同12.86)、チオベンズアミド(同12.8)、ピコリンチオアミド(同12.55)、バルビツル酸(同12.5)等の弱酸が挙げられる。中でも、スルホサリチル酸、サリチル酸が好ましい。

【0464】アルカリ性緩衝液において、これらの弱酸に組み合わせられる強塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムが好適に挙げられる。これらの強塩基は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられる。このようなアルカリ緩衝液は、濃度および組み合わせにより、pHを好ましい範囲内に調整して使用される。

【0465】非シリケート系アルカリ現像処理液である現像液1は、上述したように、非還元糖と塩基(ケイ酸塩を除く。)とを含有するが、そのカチオン成分として従来、Li⁺、Na⁺、K⁺、NH₄⁺が用いられている。中でも、イオン半径の小さいカチオンを多く含有する場合には、非画像部の画像記録層への浸透性が高く現像性に優れる一方、画像部の画像記録層まで溶解して画像欠陥を生ずる。したがって、従来、アルカリ濃度を上げる方法には、ある程度の限度があり、画像部に欠陥を生ずることなく、かつ、非画像部に画像記録層(残膜)が残存しないように完全に処理するためには、微妙な液性条件の設定が要求されていた。しかし、前記カチオン成分として、そのイオン半径の大きいカチオンを用いることにより、画像記録層中への現像液の浸透性を抑制することができ、アルカリ濃度、即ち、現像性を低下させることなく、画像部の溶解抑止効果をも向上させることができる。前記カチオン成分としては、上記アルカリ金属カチオン、アンモニウムイオン、その他のカチオンを用いることができる。

【0466】現像液1には、更に現像性能を高める目的で、以下のような添加剤を加えることができる。例えば、特開昭58-75152号公報に記載のNaCl、KCl、KBr等の中性塩、特開昭58-190952号公報に記載のEDTA、NTA等のキレート剤、特開昭59-121336号公報に記載の $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 、 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 等の錯体、特開昭50-51324号公報に記載のアルキルナフタレンスルホン酸ソーダなどのアニオン界面活性剤、米国特許第4,374,920号明細書に記載のテトラメチルデシ

ンジオールなどの非イオン性界面活性剤、特開昭55-95946号公報に記載のp-ジメチルアミノメチルポリスチレンのメチルクロライド第四級化合物などのカチオンニックポリマー、特開昭56-142528号公報に記載のビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドとアクリル酸ソーダとの共重合体等の両性高分子電解質、特開昭57-192951号公報に記載の亜硫酸ソーダ等の還元性無機塩、特開昭58-59444号公報に記載の塩化リチウム等の無機リチウム化合物、特開昭59-75255号公報に記載の有機Si、Ti等を含む有機金属界面活性剤、特開昭59-84241号公報に記載の有機ホウ素化合物、欧州特許第101,010号明細書に記載のテトラアルキルアンモニウムオキサ

イド等の第四級アンモニウム塩等が挙げられる。

【0467】<現像液2（アルカリ金属ケイ酸塩を含有する現像液）>現像液2は、現像安定性および現像処理能力に優れ、発泡性が低く、かつ、自動現像機に使用するのに適した現像液であり、 SiO_2/M_2O （Mはアルカリ金属を表す。）の比が0.6~2.0のアルカリ金属ケイ酸塩と、酸またはアルコールに4モル以上のエチレンオキシドを付加して得られる水溶性エチレンオキシド付加化合物とを含有することを特徴とする。この現像液2は、o-キノンジアジド化合物を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版の現像処理に好適に用いられる。

【0468】アルカリ金属ケイ酸塩としては、例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウムが挙げられる。これらは単独でまたは組み合わせて用いられる。アルカリ金属ケイ酸塩の SiO_2/M_2O モル比（Mはアルカリ金属を表す。）は0.6~2.0であるのが好ましく、0.8~1.5であるのがより好ましい。上記モル比が2.0を超えて大きくなるにつれて現像性が低下する傾向がある。また、上記モル比が0.6未満で小さくなるにつれてアルカリ強度が高くなっていくので、アルミニウム支持体をエッチングする弊害が生じるようになる。

【0469】アルカリ金属ケイ酸塩の濃度は、現像液に対して、1~10質量%であるのが好ましく、1.5~5質量%であるのがより好ましい。10質量%を超えると、沈澱や結晶が生成しやすくなり、また、廃液時の中

和に際してゲル化しやすくなるので廃液処理が煩雑となる。また、1質量%未満であると現像力、処理能力が低くなる場合がある。

【0470】現像液2に使用される水溶性エチレンオキシド付加化合物は、脂肪族もしくは芳香族のアルコール、ヒドロキシ化合物もしくは酸にエチレンオキシドを付加縮合させて得られる化合物、または、これらに更にスルホン酸もしくはスルホン酸塩基を結合させて得られる化合物である。脂肪族アルコールを使用する場合、アルコールの炭素数は3以上であるのが好ましく、5以上であるのがより好ましい。アルコールの例としては、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、3-ペンタノール、n-ヘキサノール、メチルアミルアルコール、2-エチルブタノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、ノナノール、n-デカノール、ウンデカノール、n-ドデカノール、3,5,5-トリメチルヘキサノール、n-ドデカノール、トリメチルノニルアルコール、テトラデカノール、ヘプタデカノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、2,6,8-トリメチル-4-ノナノール、2-メチル-7-エチル-4-ウンデカノール、5-エチル-2-ノナノール、3-エチル-6-ウンデカノール、3,9-ジエチル-6-ウンデカノール、3,9-ジエチル-6-トリデカノール、トリデカノール、オレイルアルコール、ラウリルアルコール、オクチルアルコール、アセチルアルコール、トリメチレングリコール、ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ヘキシレングリコール、オクチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。

【0471】芳香族ヒドロキシ化合物の例としては、p-イソブチルフェノール、p-イソヘキシルフェノール、p-イソオクチルフェノール、p-イソドデシルフェノール、オクチルフェノール、ヘキサデシルフェノール、アルキル（ $C_6 \sim C_{14}$ ）β-ナフトール、ジアルキル（ $C_6 \sim C_{14}$ ）フェノール、β-ナフトール、p-フェニルフェノール等が挙げられる。酸の例としては、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ベラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸等が挙げられる。

【0472】これらの化合物に、必要に応じて、更にプロピレンオキシドをブロック共重合させたものも使用することができる。

【0473】また、これらの化合物にスルホン酸塩基を結合する方法は、例えば、特開昭59-195641号公報に記載されている。これらの化合物は平版印刷版原版の画像記録層に使用されているノボラック樹脂等と

もに、現像過程においてゆるやかに画像部に付着して現像液の画像部への侵入を緩慢にして現像ラチチュードの安定化に効果を示すものと考えられる。エチレンオキシドの付加が4モルより少ない場合は現像ラチチュード安定化の効果が少ない。好ましいエチレンオキシドの付加量は、6～50モルであり、50モルを超えると現像速度が遅くなり、または印刷時に版面のインキ付着性が悪くなる場合がある。また、エチレンオキシドを15モル以上付加すると自動現像機において発泡しやすくなるが、プロピレンオキシドをブロック共縮合することでこの問題を解決することができる。

【0474】画像記録層が、現像ラチチュードの狭いものである場合には、エチレンオキシドの付加モル数の多い化合物を使用することにより、所望の現像ラチチュードを有する現像液が得られる。また、逆に、画像記録層の現像ラチチュードが比較的広いがまだ十分でないもの場合には、エチレンオキシドの付加モル数の少ない化合物を使用することにより、所望の現像ラチチュードを有する現像液が得られる。

【0475】水溶性エチレンオキシド付加化合物の含有量は、現像液に対して、0.003～10質量%であるのが好ましく、0.05～5質量%であるのがより好ましい。

【0476】現像液2は、自動現像機において現像液の温度を28～40℃に上昇させ現像性を高める現像方法においても、現像安定性を維持することができる。本発明に用いられる現像液には更に下記記載の公知の化合物を添加することができる。例えば、特開昭58-75152号公報に記載のNaCl、KCl、KBr等の中性塩、特開昭58-190952号公報に記載のEDTA、NTA等のキレート剤、特開昭59-121336号公報に記載の $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 等の錯体、特開昭55-25100号公報に記載の周期律表2族(第IIA族)、3族(第IIIA族)または13族(第IIIB族)の元素のイオン化可能な化合物、特開昭50-51324号公報に記載のアルキルナフタレンスルホン酸ソーダ、N-テトラデシル-N、N-ジヒドロキシエチルペタイン等のアニオンまたは両性界面活性剤、米国特許第4,374,920号明細書に記載のテトラメチルデシジオール等、特開昭60-213943号公報に記載の非イオン性界面活性剤、特開昭55-95946号公報に記載のp-ジメチルアミノメチルポリスチレンのメチルクロライド第四級化物等のカチオン性ポリマー、特開昭56-142528号公報に記載のビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドとアクリル酸ソーダとの共重合体等の両性高分子電解質、特開昭57-192952号公報に記載の亜硫酸ソーダ等の還元性無機塩、チオサリチル酸、システイン、チオグリコール酸等のアルカリ可溶メルカプト化合物またはチオエーテル化合物、特開昭58-59444号公報

に記載の塩化リチウム等の無機リチウム化合物、特開昭50-34442号公報に記載の安息香酸リチウム等の有機リチウム化合物、特開昭59-75255号公報に記載のSi、Ti等を含む有機金属界面活性剤、特開昭59-84241号公報に記載の有機ホウ素化合物、欧州特許第101,010号明細書に記載のテトラアルキルアンモニウムオキサイド等の第四級アンモニウム塩、特願昭61-298534号明細書(特開昭63-226657号公報)に記載のデヒドロ酢酸ナトリウム等の殺菌剤等があげられる。

【0477】更に、必要に応じて、水に対する溶解度が10質量%以下である有機溶剤を併用することができる。例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、エチレングリコールモノブチルアセテート、乳酸ブチル、レブリン酸ブチルのようなカルボン酸エステル；エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンのようなケトン類；エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ベンジルアルコール、メチルフェニルカルピノール、n-アミルアルコール、メチルアミルアルコールのようなアルコール類；キシレンのようなアルキル置換芳香族炭化水素；メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロルベンゼンのようなハロゲン炭化水素等が挙げられる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。中でも、ベンジルアルコールが特に好ましい。有機溶剤の含有量は、現像液に対して、5質量%以下であるのが好ましく、1～4質量%であるのがより好ましい。

【0478】現像液2を用いる現像処理方法においては、自動現像機を用いて現像することが有利であり、現像液の劣化を現像補充液を補充する、いわゆる補充方式で補償しながら行うことが好ましく、補充方式としては公知の技術を用いることができる。例えば、特開昭55-115039号公報に記載のPS版処理量と経時により連続的または間欠的に補充する方法、特開昭58-95349号公報に記載の現像ゾーンの途中に画像記録層の溶出度を測定するセンサーを設け、検出された溶出度に応じて補充する方法、特願昭62-178457号明細書(特開平1-21451号公報)および特願昭63-4560号明細書(特開平1-180548号公報)に記載の現像液のインピーダンスを測定し、検出されたインピーダンス値をコンピュータ処理し、補充する方法等が好適に用いられる。

【0479】＜現像液3(アルカリ金属ケイ酸塩を実質的に含有せず、かつ、エタノールアミン類を含有する現像液)＞現像液3は、(1)アニオン型界面活性剤と、(2)硝酸のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩と、(3)エタノールアミン類とを含有する。現像液3は、感光性ジアゾ樹脂を含む光硬化性の画像記録層の現像処

理に好適に用いることができる。現像液3には、更に、
 (4) 有機溶剤、(5) 亜硫酸のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、および/または、(6) ノニオン型界面活性剤を含有させることができる。

【0480】(1) アニオン型界面活性剤としては、例えば、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、アルキルジフエニルエーテルジスルホン酸塩等を挙げることができる。このようなアニオン型界面活性剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。アニオン型界面活性剤は、現像液3中に広い濃度範囲で有効に使用でき、溶解性の許す範囲内で含有させることができるが、含有量が0.1質量%未満であるとその効果が十分でなくなる。また、含有量が10質量%を超えると、それ以上の効果上の改善が図れない。例えば、画像記録層に含まれる色素を画像領域からも溶出させる色抜け現象や耐刷性劣化現象を伴うことがある。したがって、一般的な目安としては、現像液に対して、0.1~10質量%であるのが好ましく、0.1~5質量%であるのがより好ましい。

【0481】(2) 硝酸アルカリ金属塩またはアンモニウム塩としては、例えば、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸リチウム、硝酸ストロンチウム、硝酸アンモニウム等が挙げられる。これらの含有量は、現像液に対して、0.05~3質量%であるのが好ましく、0.1~1.0質量%であるのがより好ましい。

【0482】(3) エタノールアミン類としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンが挙げられる。これらは、現像液のpHが10~11付近となるような濃度で使用されるのが好ましい。具体的には、画像記録層に使用されるバインダー等の種類に応じて最適のpH範囲となるように含有量が決定される。

【0483】現像液3には、画像記録層の組成、例えば、感光性ジアゾ樹脂やバインダーの種類に応じて、更に他の成分を含有させておくことが有利である。

(4) 有機溶剤は、感光性ジアゾ樹脂を含む画像記録層の組成、特にバインダーとして含まれている疎水性樹脂の種類に応じて使用されるものであり、例えば、ベンジルアルコール、n-アミルアルコール、メチルアミルアルコール、メチルシクロヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、メチルフェニルカルビトール、エチレングリコールモノフェニルエーテル、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、n-ブチルエチルケトン等が挙げられる。特に好ましい有機溶剤は、沸点が約130~約300℃のものである。有機溶剤は、使用するアニオン型界面活性剤により可溶化され

やすいものを選択する方が有利であり、特に好ましい条件としては常温20℃付近で水に対する溶解性が10%以下であるものが経済的に有利である。有機溶剤の含有量は、現像液に対して、1.0~8質量%であるのが好ましく、3~6質量%であるのがより好ましい。

【0484】(5) 亜硫酸のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩としては、例えば、亜硫酸カリウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸アンモニウム等が挙げられる。これらの含有量は、現像液に対して、2質量%以下であるのが好ましい。

【0485】(6) ノニオン型界面活性剤は、従来公知のものを用いることができる。ノニオン型界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレンブロックポリマー類等が挙げられる。中でも、HLB値が7~10付近であるものが好ましい。これらの含有量は、現像液に対して、0.05~5質量%であるのが好ましく、0.1~3質量%であるのがより好ましい。

【0486】現像液3は、PS版自動現像機、バット、タンク等を用い、または脱脂綿などに含浸させ、画像模様に露光した平版印刷版原版に現像液を接触させ、必要に応じて、同時に機械的に擦ることによって、20~30秒後に画像記録層の露光領域(画像部)に、実質的に悪影響を与えることなく、非露光域(非画像部)の画像記録層を完全に除去することができる。

【0487】<現像液4>以下に、画像記録層C-1およびC-2の現像処理に好適に用いられる現像液の一例を示すが、本発明はこれに限定されない。

【0488】(1) 下記一般式(I)の非イオン性化合物

A-W (I)

【0489】式中、AはA-Hのlog Pが1.5以上の疎水性有機基を表し、WはW-Hのlog Pが1.0未満の非イオン性の親水性有機基を表す。log Pとは、C. Hansch, A. Leo, "Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology", J. Wiley & Sons (1979)に記載の疎水性パラメータとして一般的に使用されるものであり、目的とする分子(A-HおよびW-H)のオクタノール/水2層系に対して、各層に分配される割合から算出した平衡濃度比Pの対数として定義される。ここでは、一般式(I)中のA、Wの各基を特定する指標として使用しており、A、W各有機基に便宜的に水素原子結合させた、A-H、W-H構造に対して、A. K. Ghose et. al., J. Comput. Chem., 9, 80 (1988)に記載の方

法に基づき、既知データより計算し、求めたものである。

【0490】具体的には、構造としては、有機基A、Wは互いに異なり、上述のlogPを満足する、1価の有機残基を表す。より好ましくは、互いに同一でありまたは異なり、水素原子、ハロゲン原子および置換基を有していてもよく、かつ、不飽和結合を含んでいてもよい、炭化水素基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、置換オキシ基、メルカプト基、置換チオ基、アミノ基、置換アミノ基、置換カルボニル基、カルボキシラート基、スルホ基、スルホナト基、置換スルフィニル基、置換スルホニル基、ホスホノ基、置換ホスホノ基、ホスホナト基、置換ホスホナト基、シアノ基またはニトロ基を表す。

【0491】上記置換基を有していてもよく、かつ、不飽和結合を含んでいてもよい炭化水素基としては、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基および置換アルキニル基が挙げられる。

【0492】アルキル基としては炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状または環状のアルキル基を挙げることができ、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基を挙げることができる。これらの中では、炭素原子数1から12までの直鎖状のアルキル基、炭素原子数3から12までの分岐状のアルキル基、炭素原子数5から10までの環状のアルキル基がより好ましい。

【0493】置換アルキル基は置換基とアルキレン基との結合により構成され、置換基としては、水素を除く1価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N、N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N、N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N、N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N、N-ジアリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'

-アルキルウレイド基、N'、N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N'、N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N'、N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N'、N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'、N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'、N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基およびその共役塩基基（以下「カルボキシラート」という。）、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N、N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N、N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基(-SO₂H)およびその共役塩基基（以下「スルホナト基」という。）、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N、N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N、N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N、N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N、N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、N-アシルスルファモイル基およびその共役塩基基、N-アルキルスルホニルカルバモイル基(-SO₂NHSO₂(alkyl))およびその共役塩基基、N-アリールスルホニルカルバモイル基(-SO₂NHSO₂(aryl))およびその共役塩基基、N-アルキルスルホニルカルバモイル基(-CONHSO₂(alkyl))およびその共役塩基基、N-アリールスルホニルカルバモイル基(-CONHSO₂(aryl))およびその共役塩基基、アルコキシシリル基(-Si(Oalkyl)₃)、アリーロキシシリル基(-Si(Oaryl)₃)、ヒドロキシシリル基(-Si(OH)₃)およびその共役塩基基、ホスホノ基(-PO₃H₂)およびその共役塩基基

(以下「ホスホナト基」という。)、ジアルキルホスホノ基 ($-\text{PO}_3(\text{alkyl})_2$)、ジアリールホスホノ基 ($-\text{PO}_3(\text{aryl})_2$)、アルキルアリールホスホノ基 ($-\text{PO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、モノアルキルホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}(\text{alkyl})$) およびその共役塩基基 (以下「アルキルホスホナト基」という。)、モノアリールホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}(\text{aryl})$) およびその共役塩基基 (以下「アリールホスホナト基」という。)、ホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}_2$) およびその共役塩基基 (以下「ホスホナトオキシ基」という。)、ジアルキルホスホノオキシ基 ($-\text{OPPO}_3(\text{alkyl})_2$)、ジアリールホスホノオキシ基 ($-\text{OPPO}_3(\text{aryl})_2$)、アルキルアリールホスホノオキシ基 ($-\text{OPPO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、モノアルキルホスホノオキシ基 ($-\text{OPPO}_3\text{H}(\text{alkyl})$) およびその共役塩基基 (以下「アルキルホスホナトオキシ基」という。)、モノアリールホスホノオキシ基 ($-\text{OPPO}_3\text{H}(\text{aryl})$) およびその共役塩基基 (以下「アリールホスホナトオキシ基」という。)、シアノ基、ニトロ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

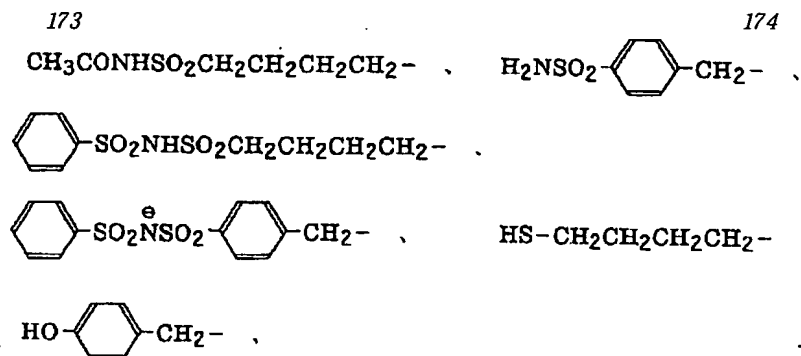
【0494】これらの置換基における、アルキル基の具体例としては、前述のアルキル基が挙げられ、アリール基の具体例としては、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイルキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、フェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスホフェニル基、ホスホナトフェニル基が挙げられる。また、アルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、

1-プロビニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基、フェニルエチニル基が挙げられる。

【0495】上述のアシル基 ($\text{R}^4\text{CO}-$) としては、 R^4 が水素原子または上記のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基であるものを挙げることができる。一方、置換アルキル基におけるアルキレン基としては前述の炭素数1から20までのアルキル基上の水素原子のいずれか一つを除し、2価の有機残基としたものを挙げることができ、好ましくは炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキレン基を挙げることができる。好ましい置換アルキル基の具体例としては、クロロメチル基、プロモメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキソエチル基、2-オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、メトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルブチル基、エトキシカルボニルメチル基、ブトキシカルボニルメチル基、アリルオキシカルボニルメチル基、ベンジルオキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルフェニルメチル基、トリクロロメチルカルボニルメチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N、N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホプロピル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N、N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル基、N-メチル-N-(ホスホフェニル)スルファモイルオクチル基、

【0496】

【化53】



【0497】ホスホノブチル基、ホスホナトヘキシル基、ジエチルホスホノブチル基、ジフェニルホスホノプロピル基、メチルホスホノブチル基、メチルホスホナトブチル基、トリルホスホノヘキシル基、トリルホスホナトヘキシル基、ホスホノオキシプロピル基、ホスホナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 α -メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、p-メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、2-メチルプロペニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基等を挙げることができる。

【0498】アリール基としては1個から3個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものを挙げることができ、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナプテニル基、フルオレニル基を挙げることができ、これらのなかでは、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

【0499】置換アリール基は、置換基がアリール基に結合したものであり、前述のアリール基の環形成炭素原子上に置換基として、水素を除く1価の非金属原子団を有するものが用いられる。好ましい置換基の例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびに、先に置換アルキル基における置換基として示したものを挙げることができる。これらの、置換アリール基の好ましい具体例としては、ビフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチル

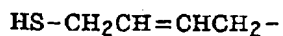
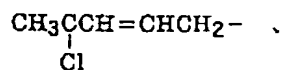
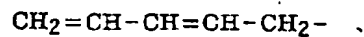
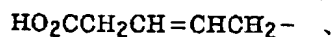
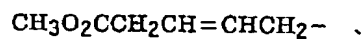
アミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、N-フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセチルアミノフェニル基、N-メチルベンゾイルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、アリルオキシカルボニルフェニル基、クロロフェノキシカルボニルフェニル基、カルバモイルフェニル基、N-メチルカルバモイルフェニル基、N, N-ジプロピルカルバモイルフェニル基、N- (メトキシフェニル) カルバモイルフェニル基、N-メチル-N- (スルホフェニル) カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、N-エチルスルファモイルフェニル基、N, N-ジプロピルスルファモイルフェニル基、N-トリルスルファモイルフェニル基、N-メチル-N- (ホスホフェニル) スルファモイルフェニル基、ホスホフェニル基、ホスホナトフェニル基、ジエチルホスホフェニル基、ジフェニルホスホフェニル基、メチルホスホフェニル基、メチルホスホナトフェニル基、トリルホスホフェニル基、トリルホスホナトフェニル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリルフェニル基、2-メチルプロペニルフェニル基、2-プロピニルフェニル基、2-ブチニルフェニル基、3-ブチニルフェニル基等を挙げることができる。

【0500】アルケニル基としては、上述のものを挙げることができる。置換アルケニル基は、置換基がアルケニル基の水素原子と置き換わり結合したものであり、この置換基としては、上述の置換アルキル基における置換基が用いられ、一方アルケニル基は上述のアルケニル基を用いることができる。好ましい置換アルケニル基の例としては

【0501】

【化54】

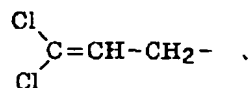
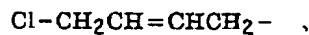
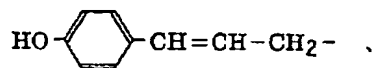
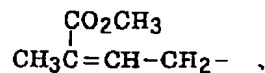
175



【0502】等を挙げることができる。アルキニル基としては、上述のものを挙げることができる。置換アルキニル基は、置換基がアルキニル基の水素原子と置き換わり、結合したものであり、この置換基としては、上述の置換アルキル基における置換基が用いられ、一方アルキニル基は上述のアルキニル基を用いることができる。

【0503】ヘテロ環基とは、ヘテロ環上の水素を1つ

176



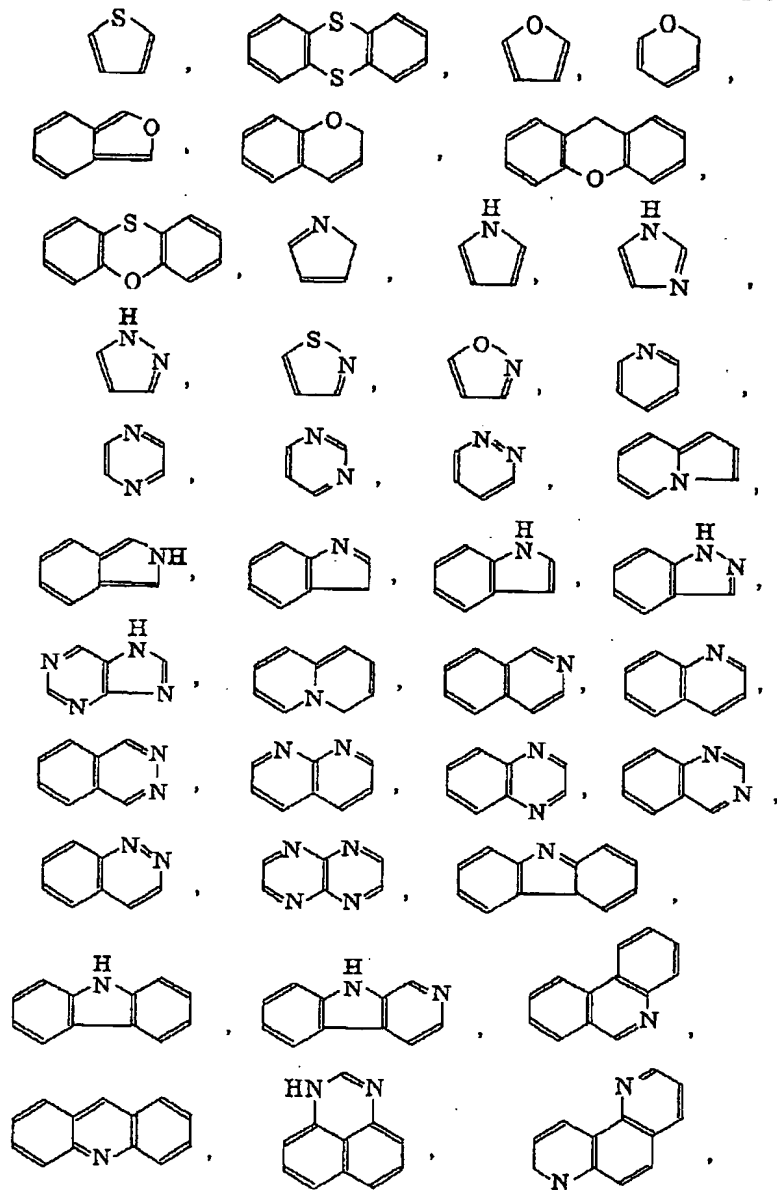
除した1価の基およびこの1価の基から更に水素を1つ除し、上述の置換アルキル基における置換基が結合してできた1価の基（置換ヘテロ環基）である。好ましいヘテロ環の例としては、

【0504】

【化55】

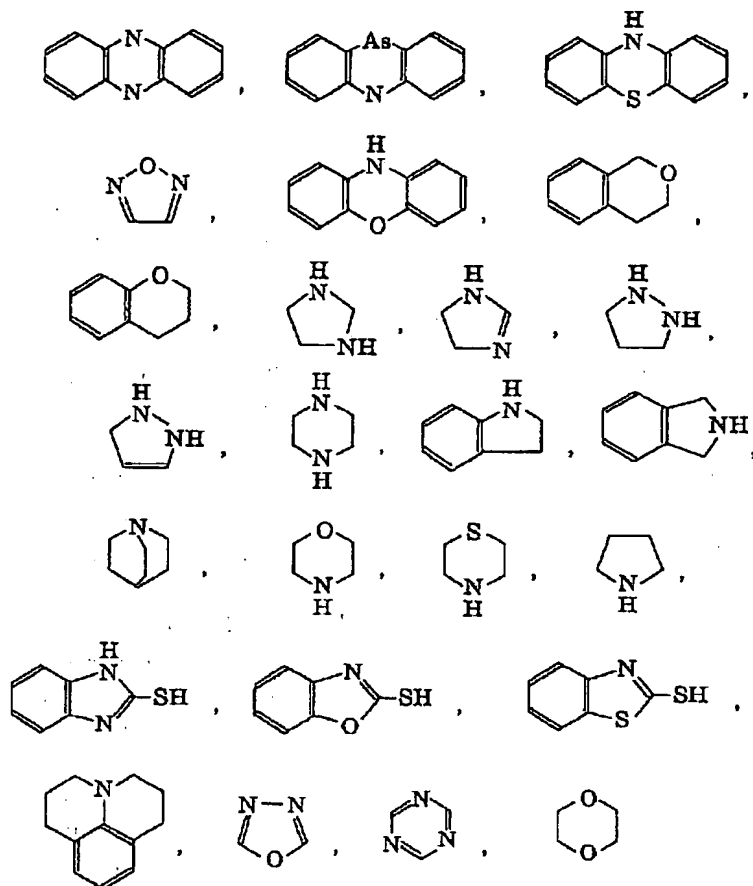
177

178



【0505】

【化56】



【0506】等を挙げることができる。

【0507】置換オキシ基 (R^5 O-) としては、 R^5 が水素を除く1価の非金属原子団であるものを用いることができる。好ましい置換オキシ基としては、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N, N-ジアリルカルバモイルオキシ基、N, N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、ホスホノオキシ基、ホスホナトオキシ基等を挙げることができる。これらにおけるアルキル基、ならびにアリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基ならびに、アリール基、置換アリール基として示したものを挙げることができる。また、アシルオキシ基におけるアシル基 (R^6 CO-) としては、 R^6 が、前述のアルキル基、置換アルキル基、アリール基ならびに置換アリール基のものを挙げることができる。これらの置換基の中では、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、アリールスルホキシ基等がより好ましい。好ましい置換オキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ベンジルオキシ基、アリルオキシ基、フェネ

チルオキシ基、カルボキシエチルオキシ基、メトキシカルボニルエチルオキシ基、エトキシカルボニルエチルオキシ基、メトキシエトキシ基、フェノキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基、モルホリノエトキシ基、モルホリノプロピルオキシ基、アリロキシエトキシエトキシ基、フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、メチルオキシ基、クメニルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、エトキシフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、ブロモフェニルオキシ基、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ナフチルオキシ基、フェニルスルホニルオキシ基、ホスホノオキシ基、ホスホナトオキシ基等が挙げられる。

【0508】置換チオ基 (R^7 S-) としては R^7 が水素を除く1価の非金属原子団のものを使用できる。好ましい置換チオ基の例としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アシルチオ基を挙げることができる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げることができ、アシルチオ基におけるアシル基 (R^6 CO-) の R^6 は前述のとおりである。これらの中ではアルキルチオ基、ならびにアリールチオ基がより好ましい。好ましい置換チオ基の具体例として

は、メチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、エトキシエチルチオ基、カルボキシエチルチオ基、メトキシカルボニルチオ基等が挙げられる。

【0509】置換アミノ基 (R^8-NH- , (R^9) (R^{10}) $N-$) としては、 R^8 , R^9 , R^{10} が水素を除く 1 価の非金属原子団のものを使用できる。置換アミノ基の好ましい例としては、 N -アルキルアミノ基、 N , N -ジアルキルアミノ基、 N -アリールアミノ基、 N , N -ジアリールアミノ基、 N -アルキル- N -アリールアミノ基、アシルアミノ基、 N -アルキルアシルアミノ基、 N -アリールアシルアミノ基、ウレイド基、 N' -アルキルウレイド基、 N' , N' -ジアルキルウレイド基、 N' -アリールウレイド基、 N' , N' -ジアリールウレイド基、 N' -アルキル- N' -アリールウレイド基、 N -アルキルウレイド基、 N -アリールウレイド基、 N' -アルキル- N -アルキルウレイド基、 N' -アルキル- N -アリールウレイド基、 N' , N' -ジアルキル- N -アルキルウレイド基、 N' , N' -ジアルキル- N -アリールウレイド基、 N' -アリール- N -アルキルウレイド基、 N' -アリール- N -アリールウレイド基、 N' , N' -ジアリール- N -アルキルウレイド基、 N' , N' -ジアリール- N -アリールウレイド基、 N' -アルキル- N' -アリール- N -アルキルウレイド基、 N' -アルキル- N' -アリール- N -アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、 N -アルキル- N -アルコキシカルボニルアミノ基、 N -アルキル- N -アリールオキシカルボニルアミノ基、 N -アリール- N -アルコキシカルボニルアミノ基、 N -アリール- N -アリールオキシカルボニルアミノ基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げることができ、アシルアミノ基、 N -アルキルアシルアミノ基、 N -アリールアシルアミノ基におけるアシル基 (R^6-CO-) の R^6 は前述のとおりである。これらの内、より好ましいものとしては、 N -アルキルアミノ基、 N , N -ジアルキルアミノ基、 N -アリールアミノ基、アシルアミノ基等が挙げられる。好ましい置換アミノ基の具体例としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モルホリノ基、ピペリジノ基、ピロリジノ基、フェニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、アセチルアミノ基等が挙げられる。

【0510】置換カルボニル基 ($R^{11}-CO-$) としては、 R^{11} が 1 価の非金属原子団のものを使用できる。置換カルボニル基の好ましい例としては、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、 N -アルキルカルバモイル基、 N , N -ジアルキルカルバモイル基、 N -アリールカルバモイル基、 N , N -ジアリール

カルバモイル基、 N -アルキル- N -アリールカルバモイル基等が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げる事ができる。これらの内、より好ましい置換基としては、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、 N -アルキルカルバモイル基、 N , N -ジアルキルカルバモイル基、 N -アリールカルバモイル基等が挙げられ、更により好ましいものとしては、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基ならびにアリールオキシカルボニル基が挙げられる。好ましい置換基の具体例としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、カルボキシル基、メトキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、 N -メチルカルバモイル基、 N -フェニルカルバモイル基、 N , N -ジエチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基等が挙げられる。

【0511】置換スルフィニル基 ($R^{12}-SO-$) としては R^{12} が 1 価の非金属原子団のものを使用できる。好ましい例としては、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルフィナモイル基、 N -アルキルスルフィナモイル基、 N , N -ジアルキルスルフィナモイル基、 N -アリールスルフィナモイル基、 N , N -ジアリールスルフィナモイル基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げる事ができる。これらの内、より好ましい例としてはアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基等が挙げられる。このような置換スルフィニル基の具体例としては、ヘキシルスルフィニル基、ベンジルスルフィニル基、トリルスルフィニル基等が挙げられる。

【0512】置換スルホニル基 ($R^{13}-SO_2-$) としては、 R^{13} が 1 価の非金属原子団のものを使用できる。より好ましい例としては、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基を挙げる事ができる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げる事ができる。このような、置換スルホニル基の具体例としては、ブチルスルホニル基、クロロフェニルスルホニル基等が挙げられる。

【0513】スルホナト基 ($-SO_3-$) は前述のとおり、スルホ基 ($-SO_3H$) の共役塩基陰イオン基を意味し、通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、即ち、種々のオニウム類 (アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類等)、ならびに金属イオン類 (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} 等) が挙げられる。

【0514】カルボキシラート基($-\text{CO}_2^-$)は前述のとおり、カルボキシル基(CO_2H)の共役塩基陰イオン基を意味し、通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、即ち、種々のオニウム類(アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類等)、ならびに金属イオン類(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等)が挙げられる。

【0515】置換ホスホノ基とはホスホノ基上の水酸基の一つもしくは二つが他の有機オキシ基によって置換されたものを意味し、好ましい例としては、前述のジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、アルキルアリールホスホノ基、モノアルキルホスホノ基、モノアリールホスホノ基が挙げられる。これらの中ではジアルキルホスホノ基、ならびにジアリールホスホノ基がより好ましい。このような具体例としては、ジエチルホスホノ基、ジブチルホスホノ基、ジフェニルホスホノ基等が挙げられる。

【0516】ホスホナト基($-\text{PO}_3^{2-}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}^-$)とは前述のとおり、ホスホノ基($-\text{PO}_3\text{H}_2$)の、酸第一解離もしくは、酸第二解離に由来する共役塩基陰イオン基を意味する。通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、即ち、種々のオニウム類、

(アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類、等)、ならびに金属イオン類(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等)が挙げられる。

【0517】置換ホスホナト基とは前述の置換ホスホノ基の内、水酸基を一つ有機オキシ基に置換したものの共役塩基陰イオン基であり、具体例としては、前述のモノアルキルホスホノ基($-\text{PO}_3\text{H}(\text{alkyl})$)、モノアリールホスホノ基($-\text{PO}_3\text{H}(\text{aryl})$)の共役塩基を挙げることができる。通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、即ち、種々のオニウム類(アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類、等)、ならびに金属イオン類(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等)が挙げられる。


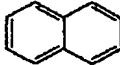
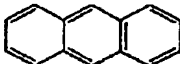
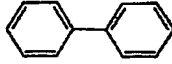
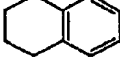
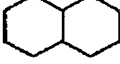

【0518】前記一般式(I)中、AおよびWの各構造は、より好ましくは、Aが芳香族を含有する有機基、Wがポリオキシアルキレン基を含有する非イオン性の有機基である。

【0519】なお、A-HおよびW-Hの具体例を以下に示す。

【0520】

【化57】

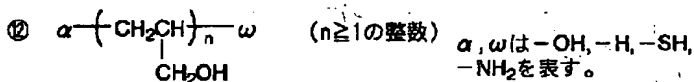
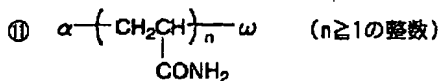
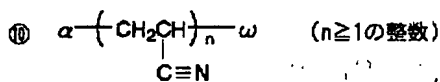
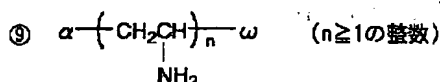
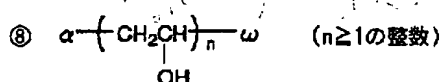
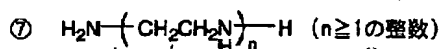
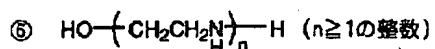
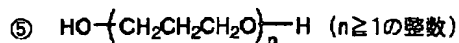
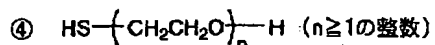
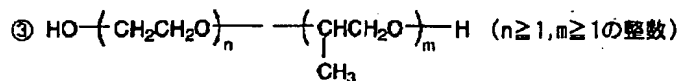
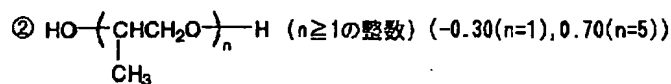
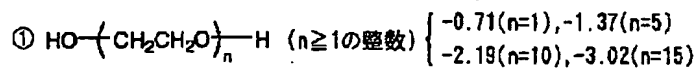
【A-Hの例】

- | | | |
|---|---|-----------------|
| ① |  | $\log P = 2.05$ |
| ② |  | 3.05 |
| ③ |  | 4.05 |
| ④ |  | 3.73 |
| ⑤ |  | 3.27 |
| ⑥ |  | 3.33 |
| ⑦ |  | 2.38 |
| ⑧ | 直鎖又は分岐状 C_nH_{2n+2} ($n \geq 4$ の整数) 2.09 (ブタンのとき) | |
| ⑨ | 直鎖又は分岐状 C_nH_{2n} ($n \geq 4$ の整数) | |
| ⑩ | 直鎖又は分岐状 C_nH_{2n-2} ($n \geq 4$ の整数) | |

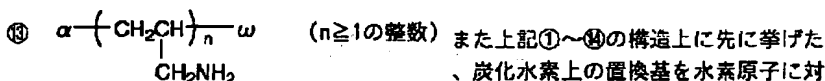
上記①～⑩の構造上に先に挙げた、炭化水素上の置換基を水素原子に対して置換していても良い。

[W-Hの例]

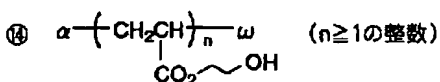
logP



α, ω は $-\text{OH}, -\text{H}, -\text{SH}, -\text{NH}_2$ を表す。



また上記①～⑭の構造上に先に挙げた、炭化水素上の置換基を水素原子に対して置換していても良い。



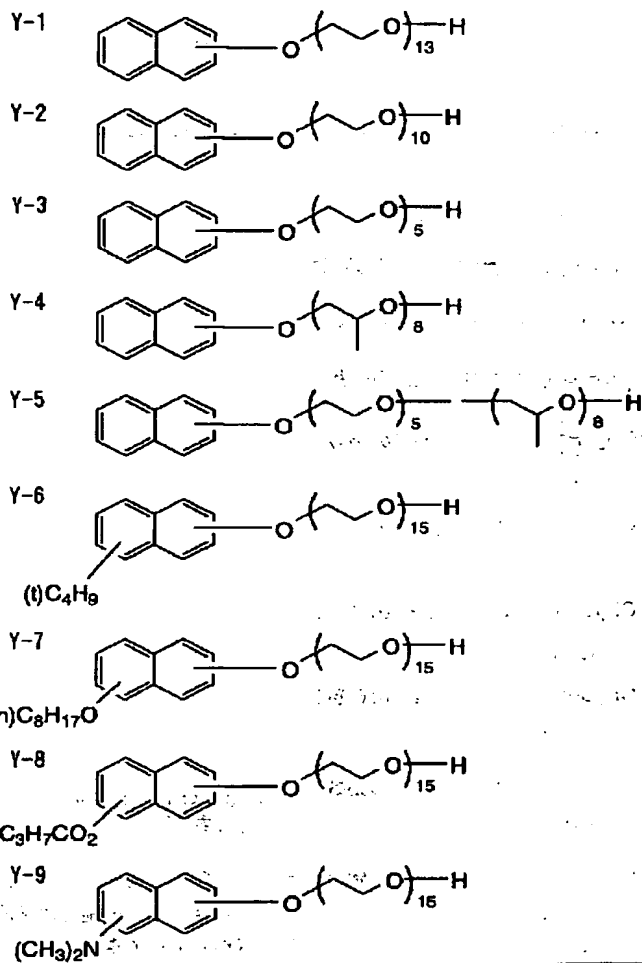
【0522】また、前記一般式(I)の非イオン性化合物の具体例を以下に示す。

【0523】

【化59】

【一般式(I)の化合物の例】

A-W



【0524】


【化60】

A-W

*c1ccc2cc(OCCO)ccc2cc1
$$(n)C_6H_{13}NHCO'$$
[illegible][illegible][illegible]*CCOc1ccc(cc1)OCCCCO
$$(n)C_6H_{13}CO_2$$

16

$(n)\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCO}$

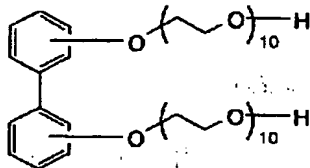


【化 6 1】

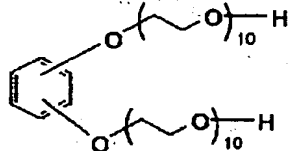
[一般式(I)の化合物の例]

A-W

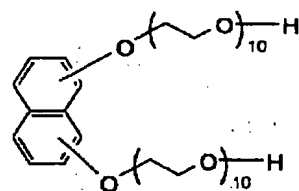
Y-17



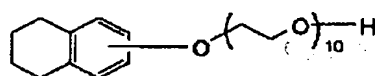
Y-18



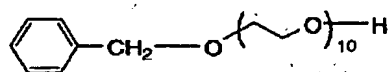
Y-19



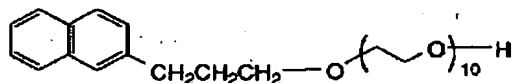
Y-20



Y-21



Y-22

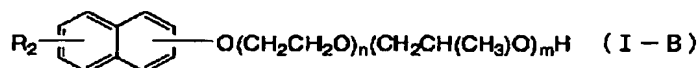
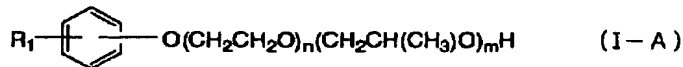


【0526】前記一般式(I)の非イオン性化合物として、更に好ましいものとしては、下記式(I-A)または(I-B)で示されるものである。

*【0527】

【化62】

*



【0528】(R₁、R₂は、Hまたは炭素数1~100のアルキル基であり、n、mは0~100の整数である。)

【0529】一般式(I-A)で表される化合物としては、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンメチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。一般式(I-B)で表される化合物としては、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレンメチルナフチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルナフチルエーテル、ホ

リオキシエチレンノニルナフチルエーテル等が挙げられる。

【0530】前記一般式(I-A)および(I-B)の化合物において、ポリオキシエチレン鎖の繰り返し単位数は、好ましくは3~50、より好ましくは5~30である。ポリオキシプロピレン鎖の繰り返し単位数は、好ましくは0~10、より好ましくは0~5である。ポリオキシエチレン部とポリオキシプロピレン部はランダムでもブロックの共重合体でもよい。前記一般式(I-A)および(I-B)で示されるノニオン芳香族エーテル系活性剤は、単独または2種類以上を組み合わせ使用

用される。

【0531】前記一般式 (I) で示される非イオン性化合物は、現像液中 1~20 質量%、好ましくは 2~10 質量%添加することが効果的である。ここで添加量が少なすぎると、現像性低下および画像記録層成分の溶解性低下を招き、逆に多すぎると、印刷版の耐刷性を低下させる。

【0532】(2) キレート剤

現像液は、キレート剤を含有していてもよい。キレート剤としては、例えば、 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_4\cdot\text{P}(\text{NaO}_3\text{P})\text{PO}_3\text{Na}_2$ 、カルボン（ポリメタリン酸ナトリウム）などのポリリン酸塩、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、ナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1, 2-ジアミノシクロヘキサントラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1, 3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのようなアミノポリカルボン酸類の他 2-ホスホノブタントリカルボン酸-1, 2, 4, そのカリウム塩、そのナトリウム塩；2-ホスホノブタントリカルボン酸-2, 3, 4；そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ホスホノエタントリカルボン酸-1, 2, 2, そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類を挙げることができる。このようなキレート剤の最適量は使用される硬水の硬度およびその使用量に応じて変化するが、一般的には、使用時の現像液中に 0.01~5 質量%、より好ましくは 0.01~0.5 質量%の範囲で含有させられる。

【0533】(3) アルカリ剤

本発明に使用される現像液は、上記一般式 (I) で示される非イオン性化合物含有するアルカリ水溶液である。含有されるアルカリ剤は、例えば、第三リン酸ナトリウム、第三リン酸カリウム、第三リン酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、および水酸化リチウムなどの無機アルカリ剤があげられる。またモノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-

ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキッドなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独でまたは 2 種以上を組み合わせ用いられる。

【0534】(4) 界面活性剤

また、本発明に使用される現像液は、上記一般式 (I) で示される非イオン性化合物以外に、更に以下に記すその他の界面活性剤を加えてもよい。その他の界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレンステアレート等のポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート等のソルビタンアルキルエステル類、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレエート等のモノグリセリドアルキルエステル類等のノニオン界面活性剤；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩類、ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ペンチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ヘキシルナフタレンスルホン酸ナトリウム、オクチルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルナフタレンスルホン酸塩類、ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩類、ドデシルスルホン酸ソーダ等のアルキルスルホン酸塩類、ジラウリルスルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸エステル塩類等のアニオン界面活性剤；ラウリルベタイン、ステアリルベタイン等のアルキルベタイン類、アミノ酸類等の両性界面活性剤が使用可能であるが、特に好ましいのはアルキルナフタレンスルホン酸塩類等のアニオン界面活性剤である。これら界面活性剤は単独、もしくは組み合わせて使用することができる。また、これら界面活性剤の現像液中における含有量は有効成分換算で、0.1 から 20 質量%が好ましい。

【0535】(5) その他の成分

本発明に使用される現像液には、上記の成分の他に、必要に応じて以下の様な成分を併用することができる。例えば安息香酸、フタル酸、p-エチル安息香酸、p-n-プロピル安息香酸、p-イソプロピル安息香酸、p-n-ブチル安息香酸、p-t-ブチル安息香酸、p-t-ブチル安息香酸、p-2-ヒドロキシエチル安息香酸、デカン酸、サリチル酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸等の有機カルボン酸；イソプロピルアルコール、

ベンジルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、プロピレングリコール、ジアセトンアルコール等の有機溶剤；その他、キレート剤、還元剤、染料、顔料、硬水軟化剤、防腐剤等が挙げられる。更に製版方法を、自動現像機を用いて現像処理を行う場合、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液または新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。

【0536】 10 ついで、現像液性状についての詳細に説明する。

(pH) 現像液はpH12.5のアリカリ水溶液であり、現像速度の点でより好ましくはpH10.0~12.5であり、最も好ましくは、pH11.0~12.5である。

(電導度) 現像液の電導度は30mS/cm以下であり、現像速度の点でより好ましくは3~30mS/cmであり、最も好ましくは、3~15mS/cmである。

【0537】 (発泡性) 内径3cmの100ml透明ガラス瓶に現像液を30ml入れて、25℃で、1秒間に3回の速度で、ガラス瓶を上下に1分間振とうする。その後、静置し、泡が消えるまでの時間(消泡時間)を測定する。この時間が少ない方が発泡性が低くよい(消泡性が高い)。現像液は、好ましくは、発泡性が低く、消泡時間5分以下であり、現像処理時に発泡し現像処理工程に支障を来すことがない。

【0538】 (色) 現像液は無色、好ましくは水との誤認を防ぐ目的で、視認性が得られる程度の色が付いている。

(粘度) 現像液の粘度は好ましくは、水希釈状態で25℃において1.0~10.0cpであり、円滑な現像処理が行える。

【0539】 <現像液5>以下に、画像記録層C-3の現像処理に好適に用いられる現像液の一例を示すが、本発明はこれに限定されない。

【0540】 現像液としては従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、第三リン酸ナトリウム、第三リン酸カリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸ナトリウム、第二リン酸カリウム、第二リン酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムなどの無機アルカリ剤が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールア

ミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。

【0541】 これらのアルカリ剤は単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられる。上記のアルカリ水溶液の内、好ましくはアルカリ金属ケイ酸塩を含有するpH12以上の水溶液である。アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液はケイ酸塩の成分である酸化ケイ素SiO₂とアルカリ金属酸化物M₂Oの比率(一般に[SiO₂]/[M₂O])のモル比で表す。)と濃度によって現像性の調節が可能であり、例えば、特開昭54-62004号公報に開示されているような、SiO₂/Na₂Oのモル比が1.0~1.5(即ち、[SiO₂]/[Na₂O]が1.0~1.5であって、SiO₂の含有量が1~4質量%のケイ酸ナトリウムの水溶液や、特公昭57-7427号公報に記載されているような、[SiO₂]/[M]が0.5~0.75(即ち、[SiO₂]/[M₂O]が1.0~1.5)であって、SiO₂の濃度が1~4質量%であり、かつ該現像液がその中に存在する全アルカリ金属のグラム原子を基準にして少なくとも20%のカリウムを含有していることとからなるアルカリ金属ケイ酸塩が好適に用いられる。

【0542】 更に、自動現像機を用いて、該光重合性平版印刷版を現像する場合に、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液(補充液)を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量の光重合性平版印刷版を処理することができることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。例えば、特開昭54-62004号公報に開示されているような現像液のSiO₂/Na₂Oのモル比が1.0~1.5(即ち、[SiO₂]/[Na₂O]が1.0~1.5)であって、SiO₂の含有量が1~4質量%のケイ酸ナトリウムの水溶液を使用し、しかもポジ型感光性平版印刷版の処理量に応じて連続的または断続的にSiO₂/Na₂Oのモル比が0.5~1.5(即ち、[SiO₂]/[Na₂O]が0.5~1.5)のケイ酸ナトリウム水溶液(補充液)を現像液に加える方法、更には、特公昭57-7427号公報に開示されている、[SiO₂]/[M]が0.5~0.75(即ち、[SiO₂]/[M₂O]が1.0~1.5)であって、SiO₂の濃度が1~4質量%であるアルカリ金属ケイ酸塩の現像液を用い、補充液として用いるアルカリ金属ケイ酸塩の[SiO₂]/[M]が0.25~0.75(即ち、[SiO₂]/[M₂O]が0.5~1.5)であり、かつ該現像液および該補充液のいずれもがその中に存在する全アルカリ金属のグラム原子を基準にして少なくとも20%のカリウムを含有していることとからなる現像方法が好適に用いられる。このようにして現像処理された光重合性平版印刷版は、特開昭54-8002号公報、同55-115045号公

報および同 59-58431 号公報に記載されているように、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムやデンプン誘導体等を含む不感脂化液で後処理される。感光性平版印刷版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせる用いることができる。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0543】<現像液 6>以下に、画像記録層 D の現像処理に好適に用いられる現像液の一例を示すが、本発明はこれに限定されない。

【0544】現像液および補充液としては、現像液 5 の説明に記載したアルカリ水溶液が使用でき、好適な $[SiO_2] / [M_2O]$ のモル比、補充液、自動現像機を用いる補充液補充方式も現像液 5 と同様に適用できる。

【0545】また、このような補充液としてアルカリ金属ケイ酸塩を用いる場合、そのモル比 $[SiO_2] / [M_2O]$ を小さくすることにより、補充液は高活性となり、補充量はできるので、ランニングコストや廃液量が低減し好ましい。しかしながら、高活性化にともない PS 版の支持体アルミニウムが溶解し、現像液中に不溶物を生じることが知られている。このような、活性度の高い現像液としては、 SiO_2 / M のモル比が 0.7 ~ 1.5 であって、 SiO_2 の濃度が 1.0 ~ 4.0 質量% のアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液からなり、また、補充液が SiO_2 / M_2O のモル比が 0.3 ~ 1.5 であって、 SiO_2 の濃度が 0.5 ~ 4.0 質量% のアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液であるような系が好適に用いられる。ポジ型およびネガ型 PS 版の現像に用いられる現像液および補充液には、現像性の促進や抑制、現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられる。

【0546】界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、ショ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N、N-ビス-2-ヒドロキシアリルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミンオキシドなどの非イオ

ン性界面活性剤、脂肪酸塩類、アピエチン酸塩類、ヒドロキシアリルカルスルホン酸塩類、アルカルスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム塩、N-アルキルスルホ琥珀酸モノアミドナトリウム塩、石油スルホン酸塩類、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、

【0547】ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エチレン塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン/無水マレイン酸共重合物の部分鹼化物類、オレフィン/無水マレイン酸共重合物の部分鹼化物類、ナフタレンスチレン酸塩ホルマリン縮合物類などのアニオン界面活性剤、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体などのカチオン性界面活性剤、カルボキシベタイン類、アミノカルボン酸類、スルホベタイン類、アミノ硫酸エステル類、イミダゾリン類などの両性界面活性剤が挙げられる。以上挙げた界面活性剤の中でポリオキシエチレンとあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンなどのポリオキシアルキレンに読み替えることもでき、それらの界面活性剤もまた包含される。

【0548】更に好ましい界面活性剤は分子内にパーフルオロアルキル基を含有するフッ素系の界面活性剤である。かかるフッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステルなどのアニオン型、パーフルオロアルキルベタインなどの両性型、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩などのカチオン型およびパーフルオロアルキルアミンオキサイド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基および親水性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基および親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基含有ウレタンなどの非イオン型が挙げられる。上記の界面活性剤は、単独でまたは 2 種以上を組み合わせる用いることができ、現像液中に 0.001 ~ 10 質量%、より好ましくは 0.01 ~ 5 質量% の範囲で添加さ

れる。

【0549】好ましい有機溶剤としては、水に対する溶解度が約10質量%以下のものが適しており、好ましくは5質量%以下のものから選ばれる。例えば、1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、3-フェニル-1-プロパノール、4-フェニル-1-ブタノール、4-フェニル-2-ブタノール、2-フェニル-1-ブタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、o-メトキシベンジルアルコール、m-メトキシベンジルアルコール、p-メトキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノールおよび4-メチルシクロヘキサノール、N-フェニルエタノールアミンおよびN-フェニルジエタノールアミンなどが挙げることができる。有機溶剤の含有量は使用液の総質量に対して0.1~5質量%である。その使用量は界面活性剤の使用量と密接な関係があり、有機溶剤の量が増すにつれ、界面活性剤の量は増加させることが好ましい。これは界面活性剤の量が少なく、有機溶剤の量を多く用いると有機溶剤が完全に溶解せず、したがって、良好な現像性の確保が期待できなくなるからである。

【0550】PS版の現像に用いられる現像液および補充液には更に還元剤を加えることができる。これは印刷版の汚れを防止するものであり、特に感光性ジアゾニウム塩化合物を含むネガ型PS版を現像する際に有効である。好ましい有機還元剤としては、チオサリチル酸、ハイドロキノン、メトール、メトキシキノ、レゾルシン、2-メチルレゾルシンなどのフェノール化合物、フェニレンジアミン、フェニルヒドラジンなどのアミン化合物が挙げられる。更に好ましい無機の還元剤としては、亜硫酸、亜硫酸水素酸、亜リン酸、亜リン酸水素酸、亜リン酸二水素酸、チオ硫酸および亜ジチオン酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などを挙げることができる。これらの還元剤のうち汚れ防止効果が特に優れているのは亜硫酸塩である。これらの還元剤は使用時の現像液に対して好ましくは、0.05~5質量%の範囲で含有される。

【0551】現像液および補充液には更に有機カルボン酸を加えることもできる。好ましい有機カルボン酸は炭素原子数6~20の脂肪族カルボン酸および芳香族カルボン酸である。脂肪族カルボン酸の具体的な例としては、カプロン酸、エナンチル酸、カプリル酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸およびステアリン酸などがあり、特に好ましいのは炭素数8~12のアルカン酸である。また炭素鎖中に二重結合を有する不飽和脂肪酸でも、枝分かれした炭素鎖のものでもよい。芳香族カルボン酸としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などにカルボキシル基が置換された化合物で、具体的には、o-クロロ安息香酸、p-クロロ安息香酸、

o-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、o-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、2,3-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸などがあるがヒドロキシナフトエ酸は特に有効である。上記脂肪族および芳香族カルボン酸は水溶性を高めるためにナトリウム塩やカリウム塩またはアンモニウム塩として用いるのが好ましい。本発明で用いる現像液の有機カルボン酸の含有量は格別な制限はないが、0.1質量%より低いと効果が十分でなく、また10質量%以上ではそれ以上の効果の改善が計れないばかりか、別の添加剤を併用する時に溶解を妨げることがある。したがって、好ましい添加量は使用時の現像液に対して0.1~10質量%であり、より好ましくは0.5~4質量%である。

【0552】現像液および補充液には、更に必要に応じて、消泡剤、硬水軟化剤および特公平1-57895号公報に記載の有機ホウ素化合物等の従来より知られている化合物も含有させることができる。硬水軟化剤としては、例えば、ポリリン酸およびそのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレントラミンヘキサ酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,2-ジアミノシクロヘキサントラ酢酸および1,3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸などのアミノポリカルボン酸およびそれらのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、アミノトリ(メチレンホスホン塩)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、トリエチレントラミンヘキサ(メチレンホスホン酸)、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ(メチレンホスホン酸)および1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸やそれらのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩を挙げることができる。

【0553】このような硬水軟化剤はそのキレート化力と使用される硬水の硬度および硬水の量によって最適値が変化するが、一般的な使用量を示せば、使用時の現像液に対して0.01~5質量%、より好ましくは0.01~0.5質量%の範囲である。この範囲より少ない添加量では所期の目的が十分に達成されず、添加量がこの範囲より多い場合は、色抜けなど、画像部への悪影響がでてくる。現像液および補充液の残余の成分は水であるが、更に必要に応じて当業界で知られた種々の添加剤を含有させることができる。現像液および補充液は使用時よりも水の含有量を少なくした濃縮液としておき、使用時に水で希釈するようにしておくことが運搬上有利であ

る。この場合の濃縮度は各成分が分離や析出を起こさない程度が適当である。

【0554】このようにして現像処理されたPS版は水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムやデンプン誘導体等を含むフィニッシャー、保護ガム液、不感脂化液で後処理される。本発明のPS版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせて用いることができる。近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化および標準化のため、PS版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、PS版を搬送する装置と、各処理液槽およびスプレー装置からなり、露光済みのPS版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによってPS版を浸せき搬送させて処理する方法や、現像後一定量の少量の水洗水を版面に供給して水洗し、その廃水を現像液原液の希釈水として再利用する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。

【0555】＜現像液7＞以下に、画像記録層Eの現像処理に好適に用いられる現像液の一例を示すが、本発明はこれに限定されない。

【0556】画像記録層Eに用いる現像液として好ましいものは、実質的に有機溶剤を含まないアルカリ性の水溶液である。具体的にはケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、NaOH、KOH、LiOH、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、メタケイ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア水などのような水溶液が適当である。更に好ましくは(a)非還元糖から選ばれる少なくとも一種の糖類および(b)少なくとも一種の塩基を含有し、pHが10.0～13.5の範囲にある現像液である。以下この現像液について詳しく説明する。なお、本明細書中において、特にことわりのない限り、現像液とは現像開始液(狭義の現像液)と現像補充液とを意味する。

【0557】(非還元糖および塩基)この現像液は、その主成分が、非還元糖から選ばれる少なくとも一つの化合物と、少なくとも一種の塩基からなり、液のpHが10.0～13.5の範囲であることを特徴とする。かかる非還元糖は、現像液1の説明に記載したものと同様であり、非還元糖に組み合わせる塩基についても同様である。

【0558】(界面活性剤)現像液には、現像性の促進や現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げら

れる。界面活性剤の好ましい例としては、現像液6の説明に記載したものと同様のものが挙げられ、中でも、同様にフッ素系の界面活性剤が好ましい。

【0559】(現像安定化剤)現像液には、種々の現像安定化剤が用いられる。それらの好ましい例として、特開平6-282079号公報に記載の糖アルコールのポリエチレングリコール付加物、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどのテトラアルキルアンモニウム塩、テトラブチルホスホニウムブロマイドなどのホスホニウム塩およびジフェニルヨードニウムクロライドなどのヨードニウム塩が好ましい例として挙げられる。更には、特開昭50-51324号公報に記載のアニオン界面活性剤または両性界面活性剤、また特開昭55-95946号公報に記載の水溶性カチオンニックポリマー、特開昭56-142528号公報に記載されている水溶性の両性高分子電解質がある。更に、特開昭59-84241号公報に記載のアルキレングリコールが付加された有機ホウ素化合物、特開昭60-111246号公報に記載のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロック重合型の水溶性界面活性剤、特開昭60-129750号公報に記載のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンを置換したアルキレンジアミン化合物、特開昭61-215554号公報に記載の質量平均分子量300以上のポリエチレングリコール、特開昭63-175858号公報に記載のカチオン性基を有する含フッ素界面活性剤、特開平2-39157号公報に記載の酸またはアルコールに4モル以上のエチレンオキシドを付加して得られる水溶性エチレンオキシド付加化合物と、水溶性ポリアルキレン化合物などが挙げられる。

【0560】(有機溶剤)現像液は実質的に有機溶剤を含まないものであるが、必要により有機溶剤が加えられる。かかる有機溶剤としては、現像液6の説明に記載したものを同様に用いることができる。現像液7において実質的に有機溶剤を含まないとは、有機溶剤の含有量が使用液の総質量に対して5質量%以下であることをいう。その使用量は界面活性剤の使用量と密接な関係があり、有機溶剤の量が増すにつれ、界面活性剤の量は増加させることが好ましい。これは界面活性剤の量が少なく、有機溶剤の量を多く用いると有機溶剤が完全に溶解せず、したがって、良好な現像性の確保が期待できなくなるからである。

【0561】(還元剤)現像液には更に還元剤を加えることができる。具体的には、現像液6に記載した還元剤を同様に用いることができる。

【0562】(有機カルボン酸)現像液には更に有機カルボン酸を加えることもできる。具体的には、現像液6の説明に記載した有機カルボン酸を同様に好適に用いることができる。

【0563】(その他)現像液には、更に必要に応じて、防腐剤、着色剤、増粘剤、消泡剤および硬水軟化剤

などを含有させることもできる。硬水軟化剤としては、現像液6の説明に記載したものを同様に用いることができる。

【0564】本発明の平版印刷版原版に用いられる現像液としてはまた、特開平6-282079号公報に記載の現像液も使用できる。これは、 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (Mはアルカリ金属を示す) のモル比が0.5~2.0のアルカリ金属ケイ酸塩と、氷酸基を4以上有する糖アルコールに5モル以上のエチレンオキシドを付加して得られる水溶性エチレンオキシド付加化合物を含有する現像液である。糖アルコールは糖のアルデヒド基およびケトン基を還元してそれぞれ第一、第二アルコール基としたものに相当する多価アルコールである。糖アルコールの具体的な例としては、D、L-トレイット、エリトリット、D、L-アラビット、リビット、キシリット、D、L-ソルビット、D、L-マンニット、D、L-イジット、D、L-タリット、ズルシット、アロズルシットなどであり、更に糖アルコールを縮合したジ、トリ、テトラ、ペンタおよびヘキサグリセリンなども挙げられる。上記水溶性エチレンオキシド付加化合物は上記糖アルコール1モルに対し5モル以上のエチレンオキシドを付加することにより得られる。更にエチレンオキシド付加化合物には必要に応じてプロピレンオキシドを溶解性が許容できる範囲でブロック共重合させてもよい。これらのエチレンオキシド付加化合物は単独でまたは2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの水溶性エチレンオキシド付加化合物の添加量は現像液(使用液)に対して0.001~5質量%が適しており、より好ましくは0.001~2質量%である。この現像液には更に、現像性の促進や現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて、前述の種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。

【0565】(現像および後処理)かかる組成の現像液を用いる現像処理、特に自動現像機での処理および後処理については、現像液6の説明に記載したのと同様である。

【0566】本発明の平版印刷版原版は、アルミニウム板に粗面化処理を施して得られるアルミニウム支持体上に、感光剤塗布および乾燥を行うなどして画像記録層を設けた平版印刷版原版であって、板圧延方向の長さが600~2000mm、板圧延方向に垂直な方向の幅が800~1500mmである長方形のカットシートとして定盤上に置いた場合に、板圧延方向に垂直な辺のそれぞれにおいて、浮き上がり部の最大高さが2mm以下、好ましくは1.5mm以下、浮き上がり部の数が3個以下、好ましくは2個以下、浮き上がり部の高さの合計が4mm以下、好ましくは3.0mm以下となり、板圧延方向に平行な辺のそれぞれにおいて、浮き上がり部の最大高さが1.5mm以下、好ましくは1.0mm以下、浮き上がり部の数が3個以下、好ましくは2個以下、浮

き上がり部の高さの合計が3mm以下、好ましくは2.5mm以下となることを特徴とする。なお、カットシートの角が浮き上がっている場合には、これも浮き上がり部の数に含める。本発明の平版印刷版原版は、上記構成を採ることにより、搬送性および印刷機装着性が優れたものとなる。平版印刷版原版の浮き上がり部の高さおよび数の具体的な測定方法を図3に示す。図3は、本発明の平版印刷版原版の浮き上がり部の測定方法を示す板圧延方向に垂直な方向から見た側面図である。平版印刷版原版10を切断して板圧延方向の長さが600~2000mm、板圧延方向に垂直な方向の幅が800~1500mmである長方形のカットシートとして定盤2上に置き、板圧延方向に垂直な2辺および板圧延方向に平行な2辺(図3において手前の1辺が見える。)の浮き上がり部4の高さおよび数を測定する。

【0567】上記に加えて、本発明の平版印刷版原版は、裏面の表面粗さ R_a (例えば、JIS B0601-1994に規定される算術平均粗さ。以下同じ。)が、板圧延方向とそれに垂直な方向で異なり、かつ、表面粗さが大きい方向の表面粗さ R_{a1} を R_{a1} 、表面粗さが小さい方向の表面粗さ R_{a2} を R_{a2} としたときに、 R_{a1}/R_{a2} の値が1.1~5.0であるのが好ましい。以下、図を用いて説明する。図4は、本発明の平版印刷版原版の一例の斜視図である。平版印刷版原版10は、支持体12と、該支持体12の表面12aに設けられた画像記録層14とからなる。なお、実際の画像記録層は1 μm 程度の厚みなので、厚み100~500 μm のアルミニウム板に比べて非常に薄い。図4では模式的に画像記録層を厚く表現している(図5も同様である。)。本発明の好適な態様においては、支持体12(平版印刷版原版10)の裏面12bが板圧延方向(長手方向、図4中、矢印x)とそれに垂直な方向(幅方向、図4中、矢印y)において異なる表面粗さ R_a を有し、かつ、表面粗さが大きい方向における表面粗さ R_{a1} を R_{a1} 、表面粗さが小さい方向における表面粗さ R_{a2} を R_{a2} としたときに、 R_{a1} と R_{a2} が下記式を満たす。

$$1.1 \leq R_{a1}/R_{a2} \leq 5.0$$

【0568】上述したアルミニウム板の製造における冷間圧延工程において、圧延ロールのパターンをアルミニウム板の裏面に転写することによって、アルミニウム板の裏面の表面粗さを上記関係を満たすものとすることができる。また、上述したアルミニウム板の製造における矯正工程において、所望の表面粗度のパターンを有するロールを使用して、該パターンを支持体の裏面に転写してもよい。この方法で裏面の表面粗さを所定のものとする、裏面に対する粗面化処理等の工程を別途設ける必要がなく、工程が簡略化できるので好ましい。例えば、ロールの回転方向における表面粗さと、ロールの回転方向に垂直な方向における表面粗さとが異なるパターンを有するロールを用いて、冷間圧延等を実施することによ

って、板圧延方向とそれに垂直な方向とで異なる表面粗さとすることができる。

【0569】この態様の平版印刷版原版では、裏面が板圧延方向とそれに垂直な方向とで相互に異なる表面粗さを有し、二つの表面粗さが上記関係にあるので、搬送ベルトや搬送ローラにより搬送される際には、裏面に板圧延方向とそれに垂直な方向で異なる摩擦力が作用する。そして、平版印刷版原版の裏面の板圧延方向とそれに垂直な方向とに相互に異なる摩擦力が作用することによって、搬送時のスリップや蛇行を効果的に防止することができる。

【0570】搬送時のスリップや蛇行を防止する観点からは、 R_{a1} および R_{a2} は大きいほど好ましいが、図5に示すように、平版印刷版原版10は、ロール状に巻かれた状態10'および積み重ねられた状態10''において、支持体12（平版印刷版原版10）の裏面12bが、画像記録層14の表面14aと接触するので、支持体12（平版印刷版原版10）の裏面12bが画像記録層14の表面14aに接触した場合に、表面14aにキズが発生するのを防止するには、 R_{a1} および R_{a2} は小さいほど好ましい。したがって、搬送性の改善および画像記録層へのキズ付き防止を両立するには、 R_{a1} は0.15 μm 以上であるのが好ましく、0.20 μm 以上であるのがより好ましく、また、0.40 μm 以下であるのが好ましく、0.30 μm 以下であるのがより好ましい。一方、 R_{a2} は0.10 μm 以上であるのが好ましく、0.12 μm 以上であるのがより好ましく、また、0.35 μm 以下であるのが好ましく、0.20 μm 以下であるのがより好ましい。

【0571】また、本発明の平版印刷版原版においては、画像露光後、アルカリ金属ケイ酸塩を実質的に含有せず、かつ、糖類を含有する現像液により現像した場合において、現像処理後の裏面の表面粗さ（ R_a ）が、板圧延方向とそれに垂直な方向で異なり、かつ、表面粗さが大きい方向の表面粗さを R_{a1} 、表面粗さが小さい方向の表面粗さを R_{a2} としたときに、 R_{a1}/R_{a2} の値が1.05~4となるのが好ましい態様の一つである。

【0572】また、本発明の平版印刷版原版においては、画像露光後、アルカリ金属ケイ酸塩を含有する現像液により現像した場合において、現像処理後の裏面の表面粗さ（ R_a ）が、板圧延方向とそれに垂直な方向で異なり、かつ、表面粗さが大きい方向の表面粗さを R_{a1} 、表面粗さが小さい方向の表面粗さを R_{a2} としたときに、 R_{a1}/R_{a2} の値が1.10~5となるのが好ましい態様の一つである。

【0573】また、本発明の平版印刷版原版においては、画像露光後、アルカリ金属ケイ酸塩を実質的に含有せず、かつ、エタノールアミン類を含有する現像液により現像した場合において、現像処理後の裏面の表面粗さ（ R_a ）が、板圧延方向とそれに垂直な方向で異なり、

かつ、表面粗さが大きい方向の表面粗さを R_{a1} 、表面粗さが小さい方向の表面粗さを R_{a2} としたときに、 R_{a1}/R_{a2} の値が1.05~4となるのが好ましい態様の一つである。

【0574】本発明の平版印刷版原版においては、上述したように、現像処理後の裏面が板圧延方向とそれに垂直な方向とで相互に異なる表面粗さを有し、その R_{a1} と R_{a2} とが各現像液に対して上記関係のいずれかにあるのが好ましい。これらの態様の平版印刷版原版が搬送ベルトや搬送ローラにより搬送される際には、裏面に板圧延方向とそれに垂直な方向で異なる摩擦力が作用する。平版印刷版原版の裏面の板圧延方向とそれに垂直な方向とに相互に異なる摩擦力が作用することによって、異なる現像液を用いた現像処理に対して、現像処理中および現像処理後における搬送時のスリップや蛇行を効果的に防止することができる。

【0575】また、本発明の平版印刷版原版は、裏面の端から1~50mmまでの端部の少なくとも一方に、軽度の粗面化処理が施されているのが好ましい。以下、図を用いて説明する。図6は、裏面の端部が軽度の粗面化処理を施されている本発明の平版印刷版原版の一例を示す図である。平版印刷版原版10は、支持体12と、該支持体12の表面12aに設けられた画像記録層14とからなる。支持体12（平版印刷版原版10）の裏面12bには、図6に示すように、板圧延方向（長手方向、図6中、矢印x）に平行な2辺に、端から幅d（1mm \leq d \leq 50mm）だけ、帯状に軽度の粗面化処理が施されている。図6には、板圧延方向に平行な2辺に軽度の粗面化処理を施した例を示したが、この構成に限定されず、例えば、図7（a）に示すように、板圧延方向（長手方向、図7中、矢印x）に平行な1辺にのみ軽度の粗面化処理が施されていてもよいし、図7（b）に示すように、板圧延方向に垂直な方向（幅方向、図7中、矢印y）の1辺または2辺に、端部から幅dだけ、帯状に軽度の粗面化処理が施されていてもよい。

【0576】裏面の端部を所定の幅で粗面化処理するには、アルミニウム板の表面に電気化学的粗面化処理を施す際に、適当な量の裏回りが発生するのを利用するのが好ましい。通常、アルミニウム板の表面（画像記録層が形成される側の面）に電気化学的粗面化処理を施すと、粗面化処理中に、電気力線が裏回りして、裏面の一部が軽度に粗面化処理される場合がある。これを利用すれば、表面と裏面の粗面化処理を同時に実施することができ、工程が簡略化されるので好ましい。電気力線の裏回りを利用する場合は、電極の幅をアルミニウム板の幅より広くし、かつ、アルミニウム板の裏面に接する電解液が存在する領域の厚みを調節することによって、粗面化処理される範囲、および粗面化処理の程度を適切な範囲に調整することができる。その他、裏面の端部のみを機械的、化学的、または電気化学的に粗面化処理するため

に、別途工程を付加してもよい。

【0577】この態様の平版印刷版原版は、裏面の端部の少なくとも一方に、所定の幅の粗面化処理された領域を有するので、搬送ベルトや搬送ローラにより搬送される際には、裏面の粗面化処理された領域においてベルトやローラとの間で大きな摩擦力が作用する。平版印刷版原版の裏面の端部に大きく摩擦力が作用することによって、搬送時のスリップや蛇行を効果的に防止することができる。

【0578】裏面において軽度の粗面化処理が施されるのは、板圧延方向またはそれに垂直な方向のいずれかの片端または両端の端から1~50mmの幅の領域である。1mm未満であると、スリップ防止の効果が発揮されない場合がある。50mmを超えると、裏面を粗面化するための機構が複雑になるだけでなく、粗面化処理にかかるコストが大きくなり経済上好ましくない。

【0579】ここで、「軽度の粗面化処理」とは、少なくとも、表面（アルミニウム板の画像記録層が形成される側の面）に対する粗面化処理よりも、条件が緩やかな粗面化処理をいう。即ち、裏面の粗面化処理された領域の表面粗さは、粗面化処理された表面の表面粗さよりも、少なくとも小さくなる。軽度の粗面化処理を施された領域は、その表面粗さ R_a が0.15~0.50 μm であるのが好ましい。特に、ロール状態で保管される際または積み重ねられて梱包される際の画像記録層14への傷付けを防止する観点からは、軽度の粗面化処理を施された領域の表面粗さ R_a が0.15~0.40 μm であるのがより好ましい。

【0580】また、本発明の平版印刷版原版は、画像記録層を除去した後の板圧延方向に垂直な方向の熱膨張率が、 $1.0 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-5}$ であり、板圧延方向の熱膨張率の80~98%であって、縦横の長さがいずれも500~1000mmである長方形のカットシートとした後、80~270℃で加熱処理をし、更に放冷して定盤上に置いた場合に、4辺のそれぞれにおいて、浮き上がり部の最大高さが3mm以下、浮き上がり部の数が4個以下、浮き上がり部の高さの合計が5mm以下となるのが好ましい。なお、カットシートの角が浮き上がっている場合には、これも浮き上がり部の数に含める。本発明の平版印刷版原版を縦横の長さがいずれも500~1000mmである長方形のカットシートとした後、80~270℃で加熱処理をし、更に放冷して定盤上に置いた場合に、4辺のそれぞれにおいて、浮き上がり部の最大高さが3mm以下、浮き上がり部の数が4個以下、浮き上がり部の高さの合計が5mm以下となると、耐刷性を向上させるためにバーニング処理を行っても、搬送性および印刷機装着性を劣化させることなく、問題ない搬送や印刷機への装着が可能となる。

【0581】本発明の平版印刷版原版の加熱処理後の浮き上がり部の最大高さ、数および高さの合計を上記範囲

とするためには、平版印刷版原版の画像記録層を除去した後の板圧延方向に垂直な方向の熱膨張率が、 1.0×10^{-5} 以上であるのが好ましく、 1.5×10^{-5} 以上であるのがより好ましく、また、 2.5×10^{-5} 以下であるのが好ましく、 2.3×10^{-5} 以下であるのがより好ましい。また、画像記録層を除去した後の板圧延方向に垂直な方向の熱膨張率が、板圧延方向の熱膨張率の80%以上であるのが好ましく、83%以上であるのがより好ましく、また、98%以下であるのが好ましく、95%以下であるのがより好ましい。画像記録層を除去した後の板圧延方向に垂直な方向の熱膨張率が 2.5×10^{-5} を超えると、熱現像処理を行った場合に、熱現像処理における平版印刷版の搬送方向と平版印刷版の縦横または板圧延方向との相対関係によらず、現像後の平版印刷版に熱による歪みが生じるときがある。一方、平版印刷版の熱による歪みの発生を防止する上では、画像記録層を除去した後の板圧延方向に垂直な方向の熱膨張率が小さいほど好ましいが、 1.0×10^{-5} 未満にすることは現実的に困難であるので、製造しやすさの点で 1.0×10^{-5} 以上であるのが好ましい。また、画像記録層を除去した後の板圧延方向に垂直な方向の熱膨張率が、板圧延方向の熱膨張率の98%を超える場合または80%未満の場合にも、同様に平版印刷版に熱による歪みが生じる場合がある。したがって、本発明の平版印刷版原版の画像記録層を除去した後の板圧延方向に垂直な方向の熱膨張率を上記のようにすることによって、平版印刷版原版の加熱処理後の浮き上がり部の最大高さ、数および高さの合計を上記範囲とすることが容易となる。

【0582】本発明の平版印刷版原版の画像記録層を除去した後の熱膨張率の調整は、上述したアルミニウム板の冷間圧延のパススケジュールを調整したり、冷間圧延の途中で中間焼鈍処理をタイミングを調整して行ったりすることにより行うことができる。また、本発明の平版印刷版原版の画像記録層を除去した後の熱膨張率の調整は、上述したアルミニウム板における添加元素の種類および量の調整によっても行うことができる。例えば、JIS1000系材料またはJIS3000系材料を好適に用いることができる。中でも、JIS1000系材料の場合には、アルミニウム合金がFe:0.03~0.08質量%、Si:0.02~0.3質量%、Cu:0~0.05質量%、Ti:0.005~0.1質量%、Mg:0~0.05質量%を含有し、残部がAlと不可避不純物であることが好ましい。

【0583】また、本発明の平版印刷版原版は、画像記録層を除去した後のエリクセン値が2以上であるのが好ましく、4以上であるのがより好ましく、5以上であるのが特に好ましく、また、10以下であるのが好ましく、7以下であるのがより好ましく、6以下であるのが特に好ましい。ここで画像記録層を除去する理由は、画像記録層がある状態でエリクセン試験を行うと、画像記

録層の割れ等がエリクセン値に影響を及ぼす可能性がある
るので、そのような懸念を取り除くためである。画像記
録層を除去した後のエリクセン値を制御する方法として
は、例えば、アルミニウム板に含まれる合金成分を制御
する方法が挙げられる。具体的には、アルミニウム合金
が含有する添加元素の量を減らすことによりエリクセン
値を大きくすることができ、逆に増やすことによりエリ
クセン値を小さくすることができる。また、画像記録層
を除去した後のエリクセン値を制御する他の方法として
は、例えば、熱間圧延、冷間圧延の圧下率を制御する方
法が挙げられる。具体的には、圧下率を下げることに
よりエリクセン値を大きくすることができ、逆に上げるこ
とによりエリクセン値を小さくすることができる。更
に、画像記録層を除去した後のエリクセン値を制御する
他の方法としては、例えば、中間焼鈍を制御する方法が
挙げられる。具体的には、中間焼鈍のタイミングを最終
板厚に近いところで行ったり中間焼鈍の温度を高くしたり
することによりエリクセン値を大きくすることができ、
逆にタイミングを早めに行ったり温度を低くしたり
することによりエリクセン値を小さくすることができ
る。

【0584】エリクセン値が大きすぎると、印刷機に平
版印刷版の装着を行うために端部を折り曲げる際、均一
に折り曲げにくくなる不具合があることに加えて、スリ
ットによる裁断加工、ギロチンカッターによる束裁断加
工、ダイセットによるパンチ穴等の打ち抜き加工、カッ
ターによる切断加工等の加工を行った場合に、大型バリ
が発生しやすくなるとともに、陽極酸化皮膜にクラック
が入りやすくなって、印刷した際に、汚れが発生しやす
いという不具合を生じる。また、エリクセン値が小さ
すぎると印刷機に版を装着する際の板の端部を折り曲
げる作業において、折り曲げ部から板が破断しやすくな
るため、取り扱い性が劣るという不具合を生じる。

【0585】なお、エリクセン試験は JIS Z2247 にその方法が規定されており一般的な試験であるが、
本発明においては、アルミニウム板に粗面化処理、感光
剤塗布および乾燥を行って得られる平版印刷版原版の画
像記録層を除去した後のエリクセン値を調整するところ
に特徴がある。

【0586】特に、本発明の平版印刷版原版に用いられ
るアルミニウム支持体が、表面に凹状ピットを有しており、
該凹状ピットの平均開口径が $0.6\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ、
該凹状ピットの開口径に対する深さの比の平均が $0.15 \sim 1.0$
であるのが、エッジ部の近傍の画像記録層のはく離を防止
することができる点で、より好ましい。アルミニウム支持
体の表面の凹状ピットの平均開口径および開口径に対する
深さの比の平均は、以下のようにして求めることができる。
なお、アルミニウム支持体としては、画像記録層を設ける
前のアルミニウム支持体を用いてもよく、平版印刷版原版
から画像記録層を

除去したものをを用いてもよい。

【0587】(1) 凹状ピットの平均開口径

凹状ピットの平均開口径の測定方法は、以下の①および
②の2通りの方法が挙げられる。本発明者が測定したと
ころ、両者の結果はほぼ同じ値を示した。

①電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM、例え
ば、日立製作所製の S-900) を用いて支持体の表面
を真上から倍率 50000 倍で撮影する。得られた SEM
写真またはそのコピーに、長さ 10cm ($2\ \mu\text{m}$ 相
当) の直線を引き、直線が通過した凹状ピットについ
て、開口径 $(= (\text{長径} + \text{短径}) / 2)$ を測定する。開口
径を測定した凹状ピットの数が少なくとも 20 個となる
まで開口径の測定を続け、その後、平均開口径を算出
する。

②FE-SEMを用いて支持体の表面を真上から倍率 5
0000 倍で撮影する。得られた SEM 写真をスキャナ
ーでコンピュータに画像データとして取り込み、市販の
画像処理ソフトを用いて、凹状ピットの平均開口径を求
める。

【0588】(2) 凹状ピットの開口径に対する深さの
比の平均

凹状ピットの開口径に対する深さの比の平均の測定方法
は、以下の①～④の4通りの方法が挙げられる。本発明
者が測定したところ、いずれの結果もほぼ同じ値を示し
た。

①アルミニウム支持体を粗面化処理を施した面が外側
になるように 90° 以上折り曲げて、試料台に導電性ペ
ーストを用いて固定する。FE-SEMを用いて折り曲げ
た部分における陽極酸化皮膜が割れた部分を倍率 500
00 倍で撮影する。少なくとも 10 個の凹状ピットにつ
いて開口径および深さを求め、開口径に対する深さの比
の平均を算出する。なお、凹状ピットの開口径の測定方
法は、上記 (1) ①の方法を用いることができる。また、
凹状ピットの深さとしては、最も深い部分の深さを
用いる。

②アルミニウム支持体を樹脂に包埋させ、自動研磨機で
研磨して断面を作成する。以下、上記①と同様の方法
で、FE-SEMを用いて測定する。

③ミクロトームを用いてアルミニウム支持体の断面を削
り出す。以下、①と同様の方法で、FE-SEMを用い
て測定する。

④上記②と③の方法を組み合わせるアルミニウム支持
体の断面を作成する。以下、①と同様の方法で、FE-
SEMを用いて測定する。

【0589】また、本発明の平版印刷版原版は、以下に
示す強度特性を有することが望ましい。

(1) 引張強度

平版印刷版として印刷機に取り付けるためには、引張強
度が、通常、 $130 \sim 270\text{MPa}$ であるのが好まし
い。本発明においては、アルミニウム板の Fe 含有量を

0.2質量%以上とすることにより、平版印刷版原版の引張強度を150MPa以上とすることができる。

【0590】(2) 疲労破断強度

平版印刷版は、通常、両端を折り曲げて、オフセット印刷機の版胴と呼ばれるドラムに折り曲げ部分を固定して印刷に用いられるが、大量の枚数の印刷を繰り返す中で、版胴に取り付けた両端の折り曲げ部分の近傍に微小な振幅の繰り返し曲げが起こりやすく、「くわえ切れ」と呼ばれる疲労破壊を起こす場合がある。よって、くわえ切れが起こりにくい平版印刷版原版には、微小な振幅の繰り返し曲げを行った場合に破断しにくいことが望まれており、通常、繰り返し曲げを10000回行っても破断しないことが求められる。具体的には、疲労破断強度は、所定の大きさに切り出した平版印刷版原版に、板圧延方向に単位断面積あたり0.2~2.0kg/mm²程度の軽度の張力を与え、幅方向に沿った辺の一端を固定したうえで、他端に振幅5mm程度の振動を連続的に与え、破断するまでの振動回数で評価する。

【0591】(3) スプリングバック

平版印刷版は、通常、両端を折り曲げて、オフセット印刷機の版胴と呼ばれるドラムに折り曲げ部分を固定して印刷に用いられるが、曲げを与えた後に曲げた部分が大きく戻ってしまうと、版胴に取り付けにくいという不具合がある。そのため、曲げを与えた角度 α と、板に残った曲げ部分の角度 β とを測定し、 α と β との差をスプリングバック量として評価する。スプリングバック量は、5°以内であるのが好ましい。

【0592】

【実施例】以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

(実施例1~4および比較例1~4)：

1-1. 平版印刷版原版の製造

アルミニウム合金をDC鋳造し、その鋳塊を面削した後、加熱処理、均熱処理、熱間圧延、冷間圧延、中間焼鈍、冷間圧延および矯正を順次行って、アルミニウム板を得た。ここで、アルミニウム板の断面形状および矯正の程度を変えることによって、種々のアルミニウム板を得た。得られたアルミニウム板について、表面を濃度約25質量%のカセイソーダ水溶液で溶解量が約5g/m²となるように化学エッチング処理を行い、水洗後、塩酸水溶液中でデスマット処理を行った。水洗後、塩酸水溶液中で、交流電解を行い、A1陽極時の総電気量が400C/dm²となるように電気化学的粗面化処理を行っ

た。水洗後、濃度約5質量%の希薄カセイソーダ水溶液で軽く化学エッチング処理を行い、水洗後、硫酸水溶液中でデスマット処理を行った。そして、水洗後、濃度約15質量%の硫酸水溶液中で直流電解を行うことにより陽極酸化皮膜を皮膜量が2g/m²となるように形成して、平版印刷版用支持体を得た。更に、乾燥後の膜厚が約1.5μmとなるように感光剤塗布および乾燥を行って画像記録層(ポジ型の感光層)を形成し、表面にマットを吸着させて平版印刷版原版を得た。上記で得られた各種平版印刷版原版をローラベラでカールを矯正した後、スリットおよびカッターを用いて切断し、第1表に示す大きさ(板圧延方向の長さおよび板圧延方向に垂直な方向の幅)の長方形のカットシートとした。

【0593】1-2. 浮き上がり部の測定
上記で得られた各カットシートを定盤上に置き、板圧延方向に垂直な辺のそれぞれおよび平行な辺のそれぞれにおいて、浮き上がり部の最大高さ、数および高さの合計を測定した。1辺あたりの浮き上がり部の最大高さ、数および高さの合計を第1表に示す。

【0594】1-3. 搬送性の評価
各カットシートを、ベルトコンベヤで搬送し、搬送時のスリップの発生および蛇行の有無から搬送性について評価した。搬送性の評価の結果を第2表に示す。なお、スリップおよび蛇行が発生しなかった場合を○、若干発生したが許容範囲であった場合を△、頻繁に発生した場合を×、○と△の間を○△、△と×の間を△×とした。

【0595】1-4. 印刷機装着性の評価
各カットシートを印刷機に装着し、印刷機装着性について評価した。印刷機装着性の評価の結果を第2表に示す。なお、問題なく装着することができた場合を○、装着のやり直しが必要であった場合を△、装着不可能であった場合を×とした。

【0596】第1表および第2表から、本発明の平版印刷版原版(実施例1~4)は、搬送性および印刷機装着性に優れることが分かる。これに対して、定盤上に置いた場合の板圧延方向に垂直な辺のそれぞれおよび平行な辺のそれぞれにおいて、浮き上がり部の最大高さ、数および高さの合計のうちいずれかが大きすぎる場合(比較例1~4)は、搬送性および印刷機装着性のうち少なくとも一方に劣る。

【0597】

【表1】

第 1 表

	カットシートの大きさ		浮 き 上 が り 部					
			板圧延方向に垂直な辺			板圧延方向に平行な辺		
	幅 (mm)	長さ (mm)	最大高さ (mm)	数 (個)	高さの合計 (mm)	最大高さ (mm)	数 (個)	高さの合計 (mm)
実施例 1	1030	800	1.5	2.5	2.5	1.0	1.0	1.0
実施例 2	1030	1950	1.5	2.0	2.6	1.5	3.0	2.7
実施例 3	1470	1950	1.8	3.0	3.8	1.5	3.0	2.8
実施例 4	810	1000	1.2	2.5	2.1	1.2	2.5	2.0
比較例 1	1030	800	2.2	2.5	4.1	1.0	1.5	1.0
比較例 2	1030	800	1.8	3.5	4.5	1.0	1.5	1.0
比較例 3	1030	1950	1.5	3.5	3.0	1.9	6.0	7.8
比較例 4	1470	1950	2.5	4.0	6.9	2.0	6.0	10.5

【0598】

【表 2】

第 2 表

	搬 送 性	印刷機装着性
実施例 1	○	○
実施例 2	○△	○
実施例 3	△	○
実施例 4	○△	○
比較例 1	×	△
比較例 2	×	△
比較例 3	△	×
比較例 4	×	×

【0599】（実施例 5～10 および比較例 5～8）

2-1. 平版印刷版原版の製造

アルミニウム板の製造における冷間圧延工程において、圧延ロールのパターンをアルミニウム板の裏面に転写することによって、裏面の表面粗さを板圧延方向とそれに垂直な方向で異なるものとし、更に、平版印刷版用支持体の製造における電気化学的粗面化処理において、電気力線の裏回りにより裏面の両端部（板圧延方向に平行な辺）が第3表に示す幅で軽度の粗面化処理が施されるようにした以外は、実施例 1～4 および比較例 1～4 と同様の方法により、平版印刷版原版のカットシートを得た。なお、実施例 5～10 は、カットシートの大きさならびに浮き上がり部の最大高さ、数および高さの合計が、実施例 3 と同様であり、比較例 5～8 は、カットシートの大きさならびに浮き上がり部の最大高さ、数およ

び高さの合計が、比較例 4 と同様であった。【0600】

【0600】2-2. 裏面の表面粗さの測定

各カットシートについて、平版印刷版原版の裏面の板圧延方向とそれに垂直な方向の表面粗さ R_{a1} （JIS B 0601-1994 に規定される算術平均粗さ R_a ）を表面粗さ計（サーフコム、東京精密社製）を用いて、カットオフ値 0.8 mm、評価長さ 4 mm の条件で測定した。表面粗さが大きい方向の表面粗さ R_{a1} を R_{a1} 、表面粗さが小さい方向の表面粗さ R_{a2} を R_{a2} として、 R_{a1}/R_{a2} の値とともに第3表に示す。

【0601】2-3. 搬送性の評価

各カットシートの搬送性を上記と同様に評価した。搬送性の評価の結果を第3表に示す。

【0602】第2表および第3表から、本発明の平版印刷版原版のうち、裏面の表面粗さが板圧延方向とそれに垂直な方向で異なり、かつ、 R_{a1}/R_{a2} が所定範囲のもの（実施例 5～10）は、裏面の表面粗さが板圧延方向とそれに垂直な方向で異なるもの（実施例 3）に比べて、更に搬送性に優れることが分かる。中でも、裏面の端部を所定幅で粗面化処理したもの（実施例 9 および 10）は、特に搬送性に優れることが分かる。これに対して、定盤上に置いた場合の浮き上がり部の最大高さ等が所定の範囲にない場合（比較例 5～8）は、裏面の表面粗さが板圧延方向とそれに垂直な方向で異なり、かつ、 R_{a1}/R_{a2} が所定範囲のものであっても、搬送性が十分なものとはいえない。

【0603】

【表3】

第 3 表

	R _{..}	R _{..}	R _{..} /R _{..}	裏面の粗面化 処理の幅 (mm)	搬 送 性
実施例 5	0.19	0.17	1.12	0.5	○△
実施例 6	0.40	0.35	1.14	0.5	○△
実施例 7	0.40	0.21	1.90	0.5	○
実施例 8	0.30	0.18	1.67	0.5	○
比較例 5	0.19	0.17	1.12	0.5	△×
比較例 6	0.41	0.34	1.21	0.5	△×
比較例 7	0.41	0.20	2.05	0.5	△×
比較例 8	0.30	0.19	1.58	0.5	△×
実施例 9	0.19	0.17	1.12	10	○~○△
実施例 10	0.19	0.17	1.12	50	○

【0604】（実施例11～14および比較例9～14）

3-1. 平版印刷版原版の製造

アルミニウム板の製造における冷間圧延工程において、パススケジュールを変えて、画像記録層を除去した後の板圧延方向に垂直な方向の熱膨張率と板圧延方向の熱膨張率を異なるものとし、かつ、カットシートの大きさを板圧延方向の長さが800mm、板圧延方向に垂直な方向の幅が1030mmとなるようにした以外は、実施例1～4および比較例1～4と同様の方法により、平版印刷版原版のカットシートを得た。なお、実施例11～14は、定盤上に置いた場合の浮き上がり部の最大高さ等がすべて本発明の範囲にあり、比較例9～14は、本発明の範囲にないものがあつた。

【0605】3-2. 画像記録層を除去した後の熱膨張率の測定

各カットシートの画像記録層を現像液を用いて除去した後、板圧延方向に垂直な方向の熱膨張率と板圧延方向の熱膨張率をTMA (Thermo Mechanical Analyzer) を用いて測定した。熱膨張率の測定の結果を第4表に示す。

【0606】3-3. 加熱処理後の浮き上がり部の測定
各カットシートを270℃のオープンで7分間加熱した後、放冷して定盤上に置き、4辺のそれぞれにおいて、浮き上がり部の最大高さ、数および高さの合計を測定した。加熱処理後の1辺あたりの浮き上がり部の最大高さ、数および高さの合計を第4表に示す。

【0607】3-4. 加熱処理によるシワの発生の有無
各カットシートを、表面および裏面をベルトコンベアで挟みながら1.5m/分の速度で搬送し、搬送中に150℃の加熱器（加熱部長さ0.3m）を通して加熱し、放冷後、シワの発生の有無を観察した。加熱処理によるシワの発生の有無を第4表に示す。

【0608】第4表から、画像記録層を除去した後の板圧延方向に垂直な方向の熱膨張率が、所定範囲にあり、かつ、板圧延方向の熱膨張率の80～98%である本発明の平版印刷版原版（実施例11～14）は、加熱処理後の浮き上がり部の最大高さ等が所定範囲となりやすく、加熱処理によるシワの発生がないことが分かる。

【0609】

【表4】

第 4 表

	熱膨張率 ($\times 10^{-5}$)			加熱処理後の浮き上がり部			シワの発生
	板圧延方向に 垂直な方向 (A)	板圧延方向 (B)	A/B $\times 100$ (%)	最大高さ (mm)	数 (個)	高さの合計 (mm)	
実施例 11	2	2.4	83.3	1.0	2	1.8	なし
実施例 12	1.4	1.7	82.4	1.2	2	2.0	なし
実施例 13	2.5	2.9	86.2	1.5	2	2.1	なし
実施例 14	2.1	2.3	91.3	1.8	3	3.0	なし
比較例 9	1.8	2.3	78.3	1.0	2	1.7	あり
比較例 10	1.9	1.8	105.6	1.2	3	2.9	あり
比較例 11	2.6	2.8	92.9	1.5	3	4.0	あり
比較例 12	2	2.4	83.3	3.5	3	4.8	なし
比較例 13	2	2.4	83.3	1.8	5	5	なし
比較例 14	2	2.4	83.3	2	4	5.5	なし

【0610】（実施例 15～20 および比較例 15）

4-1. 平版印刷版原版の製造

アルミニウム板の製造における冷間圧延および中間焼鈍の条件を変えることにより、エリクセン値を変え、かつ、カットシートの大きさを板圧延方向の長さが 800 mm、板圧延方向に垂直な方向の幅が 1030 mm となるようにした以外は、実施例 1～4 および比較例 1～4 と同様の方法により、平版印刷版原版のカットシートを得た。なお、実施例 15～20 は、定盤上に置いた場合の浮き上がり部の最大高さ等がすべて本発明の範囲にあり、比較例 15 は、本発明の範囲にないものがあつた。

【0611】4-2. 画像記録層を除去した後のエリクセン値の測定

各カットシートについて、画像記録層を現像処理で除去し、JIS Z2247 に規定される方法で 2 号試験片（90 mm \times 90 mm）を用い、エクセリン試験 B 法により、エリクセン値を測定した。画像記録層を除去した後のエリクセン値の測定の結果を第 5 表に示す。

【0612】4-3. 大型バリの発生の有無の観察

各カットシートについて、平版印刷版原版をカットシートにする際に、スリッタで切断して得られた板圧延方向に平行な辺における大型バリの発生の有無を観察した。大型バリの発生の有無を第 5 表に示す。なお、大型バリが発生しなかった場合を○、一部発生しているが実用上問題がない場合を○△、発生したが許容範囲であった場合を△、問題がある場合を×とした。

【0613】4-4. 印刷機装着性の評価

各カットシートを印刷機に装着し、印刷機装着性について評価した。印刷機装着性の評価の結果を第 5 表に示す。なお、問題なく装着することができた場合を○、装着のやり直しが必要であった場合を△、装着不可能であった場合を×とした。

【0614】第 5 表から、画像記録層を除去した後のエリクセン値が所定範囲にある本発明の平版印刷版原版

（実施例 15～20）は、大型バリの発生による問題がなく、また、印刷機装着性も良好なことが分かる。

【0615】

【表 5】

第 5 表

	エリクセン値	大型バリ	印刷機装着性
実施例 15	9.5	△	△
実施例 16	7.0	○△	○
実施例 17	5.9	○	○
実施例 18	4.1	○	○
実施例 19	2.0	○	○
実施例 20	1.8	○	○
比較例 15	11.0	×	×

【0616】（実施例 21～28 ならびに比較例 16 および 17）

5-1. 平版印刷版原版の製造

平版印刷版用支持体の表面処理の方法を第 6 表に示す方法に変えた以外は、実施例 21～26 はそれぞれ実施例 15～20 と同様の方法により、実施例 27 および 28 は実施例 18 と同様の方法により、比較例 16 および 17 は比較例 15 と同様の方法により、平版印刷版原版のカットシートを得た。なお、実施例 21～28 は、定盤上に置いた場合の浮き上がり部の最大高さ等がすべて本発明の範囲にあり、比較例 16 および 17 は、本発明の範囲にないものがあつた。

【0617】以下に、第 6 表に示す表面処理（1）～（4）について以下に説明する。

<表面処理（1）>表面処理（1）は、以下の（a）～（j）の各種処理を連続的に行うことにより行った。なお、各処理の後には、スプレーによる水洗を行い、また、各処理および水洗の後にはニップローラで液切りを行った。

（a）機械的粗面化処理

図8に示したような装置を使って、比重1.12の研磨材と水との懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的粗面化処理を行った。図8において、1はアルミニウム板、22および24はローラ状ブラシ、23は研磨スラリー液、25、26、27および28は支持ローラである。研磨材としては、軽石を粉砕し、粒子の平均粒径が $4.0\mu\text{m}$ となるように分級したものをを用いた。研磨材のモース硬度は5であった。研磨材の成分は、 SiO_2 が73質量%、 Al_2O_3 が14質量%、 Fe_2O_3 が1.2質量%、 CaO が1.34質量%、 MgO が0.3質量%、 K_2O が2.6質量%、 Na_2O が2.7質量%を占めていた。ナイロンブラシとしては3号ブラシを用い、ナイロンブラシの材質は6・10ナイロン、毛長は50mmであった。ナイロンブラシは $\phi 300\text{mm}$ のステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは3本使用した。ブラシ下部の2本の支持ローラ($\phi 200\text{mm}$)の距離は300mmであった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷を、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して管理し、機械的粗面化処理後のアルミニウム板の算術平均粗さ(R_a)が0.45~0.55 μm となるように押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。

【0618】(b) アルカリエッチング処理

アルミニウム板を、カセイソーダ濃度27質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%の水溶液(液温70℃)をスプレー管より吹き付けてアルミニウム板のエッチング処理を行った。後の工程で電気化学的に粗面化処理する面のアルミニウム板の溶解量は10 g/m^2 であった。

【0619】(c) デスマット処理

つぎに、硝酸水溶液を用いてデスマット処理を行った。デスマット処理に用いる硝酸水溶液は、次工程の電気化学的な粗面化に用いた硝酸の廃液を用いた。その液温は35℃であった。デスマット処理は、このデスマット液をスプレーで3秒間吹き付けて行った。

【0620】(d) 電気化学的粗面化処理

液温50℃、硝酸濃度9.5 g/L の水溶液に硝酸アルミニウムを添加して、アルミニウムイオン濃度を5 g/L に調整した電解液を用いた。交流電流を発生する電源を用いて電気化学的な粗面化処理を行った。交流電流の周波数は60Hz、電流のゼロからピークに達するまでの時間 T_p は0.8msecであった。交流のduty(t_a/T)は0.5であった。電流密度は交流のピークがアルミニウム板のアノード反応時で60 A/dm^2 であり、アルミニウム板がアノード反応時の電気量の総和とカソード反応時の電気量の総和の比は0.95であった。アルミニウム板に加わる電気量は、アルミニウム

板のアノード反応時の電気量の総和で200 C/dm^2 であった。

【0621】(e) アルカリエッチング処理

アルミニウム板を、カセイソーダ濃度27質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%の水溶液(液温70℃)をスプレー管より吹き付けてアルミニウム板のエッチング処理を行った。後の工程で電気化学的に粗面化処理する面のアルミニウム板の溶解量は3.5 g/m^2 であった。

10 【0622】(f) デスマット処理

硫酸濃度300 g/L 、アルミニウムイオン濃度5 g/L の水溶液(液温60℃)を用い、デスマット処理を行った。デスマット処理は、このデスマット液をスプレーで3秒間吹き付けて行った。

【0623】(g) 電気化学的粗面化処理

液温35℃、塩酸濃度7.5 g/L の水溶液に塩化アルミニウムを添加して、アルミニウムイオン濃度を4.5 g/L に調整した電解液を用いた。台形波交流電流を発生する電源を用いて電気化学的な粗面化処理を行った。交流電流の周波数は50Hz、電流のゼロからピークに達するまでの時間 T_p は0.8msecであった。交流のduty(t_a/T)は0.5であった。電流密度は交流のピークがアルミニウム板のアノード反応時で50 A/dm^2 であり、アルミニウム板がアノード反応時の電気量の総和とカソード反応時の電気量の総和の比は0.95であった。アルミニウム板に加わる電気量は、アルミニウム板のアノード反応時の電気量の総和で50 C/dm^2 であった。

【0624】(h) アルカリエッチング処理

30 アルミニウム板を、カセイソーダ濃度27質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%の水溶液(液温45℃)をスプレー管より吹き付けてアルミニウム板のエッチング処理を行った。粗面化処理した面のアルミニウム板の溶解量は0.1 g/m^2 であった。

【0625】(i) デスマット処理

硫酸濃度170 g/L 、アルミニウムイオン濃度5 g/L の水溶液(液温35℃)を用い、4秒間デスマット処理を行った。前記デスマット処理に用いた硫酸水溶液は、陽極酸化処理工程の廃液を用いた。

40 【0626】(j) 陽極酸化処理

硫酸濃度170 g/L 、アルミニウムイオン濃度5 g/L の硫酸液中で、電流密度が20 A/dm^2 になるように直流電解を行って陽極酸化皮膜を設けた。この際、陽極酸化皮膜が2.7 g/m^2 となるように通電時間を調整した。

【0627】<表面処理(2)>表面処理(2)は、上記(h)においてアルミニウム溶解量を0.3 g/m^2 とした以外は、表面処理(1)と同様の方法で行った。

50 【0628】<表面処理(3)>表面処理(3)は、上記(h)においてアルミニウム溶解量を0.8 g/m^2

とした以外は、表面処理(1)と同様の方法で行った。

【0629】<表面処理(4)>表面処理(4)は、上記(e)においてアルミニウム溶解量を 0.6 g/m^2 とし、上記(f)、(g)および(h)を行わず、かつ、上記(i)において液温を 60°C とした以外は、表面処理(1)と同様の方法で行った。

【0630】5-2. アルミニウム支持体表面の凹状ピットの性状

アルミニウム支持体の表面の凹状ピットの平均開口径および開口径に対する深さの比の平均を、以下のようにして求めた。結果を第6表に示す。なお、アルミニウム支持体としては、平版印刷版原版の各カットシートの画像記録層を現像処理で除去したものを用いた。

(1) 凹状ピットの平均開口径

FE-SEM(S-900、日立製作所製)を用いて支持体の表面を真上から倍率50000倍で撮影した。得られたSEM写真のコピーに、長さ 10 cm ($2\text{ }\mu\text{m}$ 相当)の直線を引き、直線が通過した凹状ピットについて、開口径 $(= (\text{長径} + \text{短径}) / 2)$ を測定した。開口径を測定した凹状ピットの数 20 個となるまで開口径の測定を続け、その後、平均開口径を算出した。

【0631】(2) 凹状ピットの開口径に対する深さの比の平均

アルミニウム支持体を粗面化処理を施した面が外側になるように 90° 以上折り曲げて、試料台に導電性ペーストを用いて固定した。FE-SEMを用いて折り曲げた部分における陽極酸化皮膜が割れた部分を倍率50000倍で撮影した。10個の凹状ピットについて開口径および深さを求め、開口径に対する深さの比の平均を算出した。なお、凹状ピットの開口径の測定方法は、上記(1)の方法を用いた。また、凹状ピットの深さとしては、最も深い部分の深さを用いた。

【0632】5-3. 画像記録層を除去した後のエリクセン値の測定

上述した実施例15~20および比較例15の場合と同様の方法により、エリクセン値を測定した。画像記録層を除去した後のエリクセン値の測定の結果を第6表に示す。

【0633】5-4. 大型バリの発生の有無の観察

上述した実施例15~20および比較例15の場合と同様の方法により、大型バリの発生の有無を観察した。大型バリの発生の有無を第6表に示す。評価も上記の場合と同様である。

【0634】5-5. 印刷機装着性の評価

上述した実施例15~20および比較例15の場合と同様の方法により、印刷機装着性について評価した。印刷機装着性の評価の結果を第6表に示す。評価も上記の場合と同様である。

【0635】5-6. エッジ部の画像記録層のはく離

各カットシートについて、切断された辺のエッジ部の近傍における画像記録層の状態を電子顕微鏡(T-220A、日本電子社製)を用いて倍率200倍および1000倍で観察し、画像記録層のはく離の発生の有無を確認した。エッジ部の画像記録層のはく離の発生の有無を第6表に示す。発生がなかった場合を○、発生があったが実用上許容範囲内であった場合を○△、発生があり許容範囲外であった場合を×とした。

【0636】第6表から、画像記録層を除去した後のエリクセン値が所定範囲にあり、かつ、アルミニウム支持体の表面の凹状ピットの平均開口径が $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以下であって、凹状ピットの開口径に対する深さの比の平均が $0.15 \sim 1.0$ である本発明の平版印刷版原版(実施例21~28)は、大型バリの発生による問題がなく、印刷機装着性も良好であり、かつ、エッジ部の画像記録層のはく離の発生がないことが分かる。

【0637】

【表6】

第6表

	表面処理条件	支持体表面の凹状ピットの性状		エリクセン値	大型バリ	印刷機装着性	エッジ部の画像記録層のはく離
		平均開口径	開口径に対する深さの比の平均				
実施例21	(1)	0.1	0.25	9.5	△	△	○
実施例22	(1)	0.1	0.25	7.0	○△	○	○
実施例23	(1)	0.1	0.25	5.9	○	○	○
実施例24	(1)	0.1	0.25	4.1	○	○	○
実施例25	(1)	0.1	0.25	2.0	○	○	○
実施例26	(1)	0.1	0.25	1.8	○	○	○
実施例27	(2)	0.3	0.20	4.1	○	○	○
実施例28	(3)	0.5	0.17	4.1	○	○	○△
比較例16	(1)	0.1	0.25	11.0	×	○	○
比較例17	(4)	1.0	0.10	11.0	×	×	×

【0638】（実施例29～107および比較例18～27）

6-1. 平版印刷版原版の製造

第7表に示すように、第8表に示す各アルミニウム板に、後述する各粗面化処理（粗面化処理以外にアルカリエッチング処理やデスマット処理を含む。）を施し、更に、後述する方法で陽極酸化処理を施した後、後述する方法で界面処理を行い、各アルミニウム支持体を得た。なお、第8表に示すアルミニウム板は、断面形状および矯正の程度を種々変えて用いた。ついで、各アルミニウム支持体に、第7表に示すように各画像記録層を設け、各平版印刷版原版を得た。なお、実施例29～107は、定盤上に置いた場合の浮き上がり部の最大高さ等がすべて本発明の範囲にあり、比較例18～27は、本発明の範囲にないものがあつた。なお、第8表に示したアルミニウム板は、第9表に示す組成のアルミニウム合金を用いて第10表に示す製造工程により得たものである。アルミニウム板の板厚も第8表に併せて示した。

【0639】（1）粗面化処理

各粗面化処理について説明する。

①粗面化処理1

粗面化処理1は、以下の（a）～（f）の各種処理を連続的に行うことにより行った。なお、各処理の後には、スプレーによる水洗を行い、また、各処理および水洗の後にはニップローラで液切りを行った。

（a）機械的粗面化処理

上記表面処理（1）の（a）と同様の方法で行った。

（b）アルカリエッチング処理

上記表面処理（1）の（b）と同様の方法で行った。

（c）デスマット処理

デスマット液をスプレーで吹き付ける時間を2秒間とした以外は、上記表面処理（1）の（c）と同様の方法で行った。

【0640】（d）電気化学的粗面化処理

アルミニウム板に加えた電気量を、アルミニウム板のアノード反応時の電気量の総和で $180\text{C}/\text{dm}^2$ とした以外は、上記表面処理（1）の（d）と同様の方法で行った。

（e）アルカリエッチング処理

アルミニウム板の溶解量を $0.8\text{g}/\text{m}^2$ とした以外は、上記表面処理（1）の（h）と同様の方法で行った。

（f）デスマット処理

水溶液の液温を 60°C とした以外は、上記表面処理（1）の（i）と同様の方法で行った。

【0641】②粗面化処理2

粗面化処理2は、上記粗面化処理1の（c）および（d）の代わりに下記（g）および（h）をこの順に行い、上記粗面化処理1の（e）においてアルミニウム板の溶解量を $0.2\text{g}/\text{m}^2$ とし、かつ、上記粗面化処理

1の（f）において水溶液の液温を 35°C とした以外は、粗面化処理1と同様の方法で行った。

【0642】（g）デスマット処理

塩酸水溶液を用いてデスマット処理を行った。デスマット処理に用いる塩酸水溶液は、次工程の電気化学的な粗面化に用いた塩酸の廃液を用いた。その液温は 45°C であった。デスマット処理は、このデスマット液をスプレーで2秒間吹き付けて行った。

【0643】（h）電気化学的粗面化処理

液温 45°C 、塩酸濃度 $7.5\text{g}/\text{L}$ の水溶液に塩化アルミニウムを添加して、アルミニウムイオン濃度を $5\text{g}/\text{L}$ に調整した電解液を用いた。台形波交流電流を発生する電源を用いて電気化学的な粗面化処理を行った。交流電流の周波数は 60Hz 、電流のゼロからピークに達するまでの時間 T_p は 0.8msec であった。交流の $duty(ta/T)$ は 0.5 であった。電流密度は交流のピークがアルミニウム板のアノード反応時で $50\text{A}/\text{dm}^2$ であり、アルミニウム板がアノード反応時の電気量の総和とカソード反応時の電気量の総和の比は 0.95 であった。アルミニウム板に加わる電気量は、アルミニウム板のアノード反応時の電気量の総和で $50\text{C}/\text{dm}^2$ であった。

【0644】（2）陽極酸化処理

液温 35°C 、濃度 $170\text{g}/\text{L}$ の硫酸液中で、電流密度が $25\text{A}/\text{dm}^2$ になるように直流電解を行って陽極酸化皮膜を設けた。この際、陽極酸化皮膜が $2.5\text{g}/\text{m}^2$ となるように通電時間を調整した。

【0645】（3）界面処理

界面処理としては、シリケート処理および下塗り層の形成を行った。第7表中、「シリケート処理+下塗り」とあるのは、シリケート処理を行った後に下塗り層を形成させたことを意味し、「下塗り」とあるのは、シリケート処理を行わずに下塗り層を形成させたことを意味する。以下、それぞれについて説明する。

【0646】①シリケート処理

アルミニウム支持体を温度 30°C の3号ケイ酸ソーダの1質量%水溶液の処理層中へ、10秒間、浸せきすることでアルカリ金属ケイ酸塩処理（シリケート処理）を行った。その後、井水を用いて、スプレーによる水洗を行った。

【0647】②下塗り層の形成

画像記録層の種類に合わせて異なる下塗り層を設けた。下塗り層の形成については、各画像記録層の説明箇所述べる。

【0648】（4）画像記録層

（i）画像記録層A-1

（a）下塗り層の形成

アルミニウム支持体に、下記組成の下塗り液を塗布し、 80°C で15秒間乾燥し、塗膜を形成させた。乾燥後の塗膜の被覆量は $15\text{mg}/\text{m}^2$ であった。

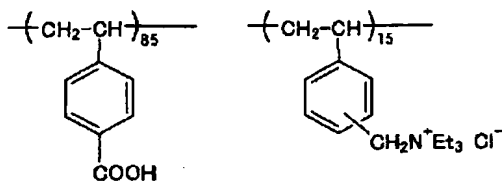
【0649】＜下塗り液組成＞

- ・下記高分子化合物 0.3 g
 ・メタノール 100 g

*・水 1 g

【0650】

* 【化63】



分子量2.8万

【0651】(b) 感光層の形成

更に、下記組成の感光層塗布液1を調製し、下塗りしたアルミニウム支持体に、この感光層塗布液1をバーコーターを用いて、乾燥後の塗布量（感光層塗布量）が1. ※

10※0 g/m² になるよう塗布し、乾燥して感光層を形成させ、平版印刷版原版を得た。

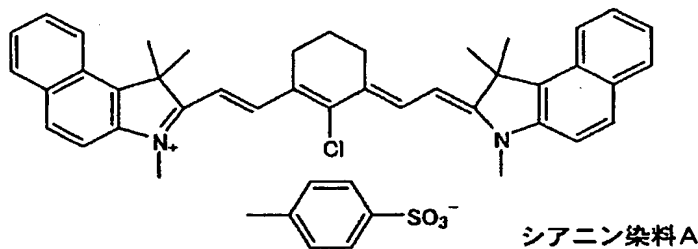
【0652】

＜感光層塗布液1組成＞

- ・カプリン酸 0.03 g
- ・後述する特定の共重合体1 0.75 g
- ・m, p-クレゾールノボラック (m/p比=6/4、重量平均分子量3, 500、未反応クレゾール0.5質量%含有) 0.25 g
- ・p-トルエンスルホン酸 0.003 g
- ・テトラヒドロ無水フタル酸 0.03 g
- ・下記構造式で表されるシアニン染料A 0.017 g
- ・ピクトリアピュアブルーBOHの対イオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料 0.015 g
- ・フッ素系界面活性剤（メガファックF-177、大日本インキ化学工業社製） 0.05 g
- ・γ-ブチルラクトン 10 g
- ・メチルエチルケトン 10 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 1 g

【0653】

★ ★ 【化64】



シアニン染料A

【0654】＜特定の共重合体1＞かくはん機、冷却管および滴下ロートを備えた500mL容の三つ口フラスコに、メタクリル酸31.0 g (0.36mol)、クロロギ酸エチル39.1 g (0.36mol) およびアセトニトリル200mLを入れ、氷水浴で冷却しながら混合物をかくはんした。この混合物にトリエチルアミン36.4 g (0.36mol) を約1時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、氷水浴を取り去り、室温下で30分間混合物をかくはんした。

【0655】この反応混合物に、p-アミノベンゼンスルホンアミド51.7 g (0.30mol) を加え、油浴にて70℃に温めながら混合物を1時間かくはんした。反応終了後、この混合物を水1Lにこの水をかくは

んしながら投入し、30分間得られた混合物をかくはんした。この混合物をろ過して析出物を取り出し、これを水500mLでスラリーにした後、このスラリーをろ過し、得られた固体を乾燥することによりN-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミドの白色固体が得られた（収量46.9g）。

【0656】つぎに、かくはん機、冷却管および滴下ロートを備えた20mL容の三つ口フラスコに、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド4.61 g (0.0192mol)、メタクリル酸エチル2.94 g (0.0258mol)、アクリロニトリル0.80 g (0.015mol) およびN,N-ジメチルアセトアミド20gを入れ、湯水浴により65℃に加熱し

ながら混合物をかくはんした。この混合物に「V-65」(和光純薬社製) 0.15 gを加え、65℃ Cに保ちながら窒素気流下で、混合物を2時間かくはんした。この反応混合物に更にN-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド4.61 g、メタクリル酸エチル2.94 g、アクリロニトリル0.80 g、N,N-ジメチルアセトアミドおよび「V-65」0.15 gの混合物を2時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、更に、得られた混合物を65℃で2時間かくはんした。反応終了後、メタノール40 gを混合物に10 加え、冷却し、得られた混合物を水2 Lにこの水をかくはんしながら投入し、30分混合物をかくはんした後、析出物をろ過により取り出し、乾燥することにより15 gの白色固体の特定の共重合体1を得た。得られた特定の共重合体1の重量平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したところ、53,000*

<下層用塗布液組成>

- ・N-(4-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド/アクリロニトリル/メタクリル酸メチル(36/34/30:重量平均分子量50000)
 - 1.896 g
- ・クレゾールノボラック(m/p=6/4 重量平均分子量4500、残存モノマー0.8質量%) 0.237 g
- ・上記構造式で表されるシアニン染料A 0.109 g
- ・4,4'-ビスヒドロキシフェニルスルホン 0.063 g
- ・無水テトラヒドロフタル酸 0.190 g
- ・p-トルエンスルホン酸 0.008 g
- ・エチルバイオレットの対イオンを6-ヒドロキシナフタレンスルホンに変えたもの 0.05 g
- ・フッ素系界面活性剤(メガファックF176、大日本インキ工業社製) 0.035 g
- ・メチルエチルケトン 26.6 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 13.6 g
- ・γ-ブチロラクトン 13.8 g

【0660】

<感熱層用塗布液>

- ・m,p-クレゾールノボラック(m/p比=6/4、重量平均分子量4500、未反応クレゾール0.8質量%含有) 0.237 g
- ・上記構造式で表されるシアニン染料A 0.047 g
- ・ステアリン酸ドデシル 0.060 g
- ・3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミンヘキサフルオロホスフェート 0.030 g
- ・フッ素系界面活性剤(メガファックF176、大日本インキ化学工業社製) 0.110 g
- ・フッ素系界面活性剤(メガファックMCF-312(30質量%)、大日本インキ工業社製) 0.120 g
- ・メチルエチルケトン 15.1 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 7.7 g

【0661】(iii)画像記録層A-3

(a)下塗り層の形成

アルミニウム支持体に画像記録層A-1に用いたのと同 50²であった。

*0(ポリスチレン標準)であった。

【0657】(ii)画像記録層A-2

(a)下塗り層の形成

アルミニウム支持体に画像記録層A-1に用いたのと同様の下塗り液を塗布し、塗膜を80℃で15秒間乾燥し基板を得た。乾燥後の塗膜の被覆量は15mg/m²であった。

【0658】(b)感熱層の形成

得られた基板に以下の下層用塗布液を塗布量が0.85g/m²になるよう塗布した後、TABA社製、PERFECT OVEN PH200にてWind Controlを7に設定して140℃で50秒間乾燥し、その後、感熱層用塗布液を塗布量が0.15g/m²になるよう塗布したのち、120℃で1分間乾燥し、平版印刷版原版を得た。

【0659】

【0662】(b) 感光層の形成

得られた基板に以下の感光層形成用塗布液1を塗布量が*

* 1.8 g/m^2 になるよう塗布し、乾燥して、平版印刷版原版を得た。

<感光層塗布液1の組成>

- ・ m, p-クレゾールノボラック (m/p比=6/4、重量平均分子量800
- 0、未反応クレゾール0.5質量%含有) 1.0 g
- ・ 上記構造式で表されるシアニン染料A 0.1 g
- ・ テトラヒドロ無水フタル酸 0.05 g
- ・ p-トルエンスルホン酸 0.002 g
- ・ エチルバイオレットの対イオンを6-ヒドロキシ- β -ナフタレンスルホン酸にしたもの 0.02 g
- ・ フッ素系界面活性剤 (メガファックF-177、大日本インキ化学工業社製) 0.05 g
- ・ メチルエチルケトン 12 g

【0663】(iv) 画像記録層B-1

(a) 下塗り層の形成

アルミニウム支持体の下記下塗り液を塗布し、80℃で30秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は 10 mg/m^2 であった。

<下塗り液の組成>

- ・ β -アラニン 0.1 g

<溶液の組成>

- ・ 下記式1-b-33で表される化合物 0.15 g
- ・ 赤外線吸収剤 IR-Dye-4 0.10 g (下記構造式、日本感光色素研究所社製)
- ・ フェノールとホルムアルデヒドとから得られるノボラック樹脂 (重量平均分子量10000) 1.5 g
- ・ 架橋剤MM-1 (下記構造式) 0.50 g
- ・ フッ素系界面活性剤 (メガファックF-177、大日本インキ化学工業社製) 0.03 g
- ・ メチルエチルケトン 15 g
- ・ 1-メトキシ-2-プロパノール 10 g
- ・ メチルアルコール 5 g

※・フェニルスルホン酸 0.05 g

・メタノール 40 g

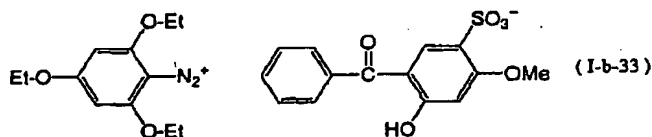
・純水 60 g

【0664】(b) 感光層の形成

下記組成の溶液をアルミニウム支持体に塗布し、100℃で1分間乾燥してネガ型平版印刷版原版を得た。乾燥後の被覆質量は 1.3 g/m^2 であった。

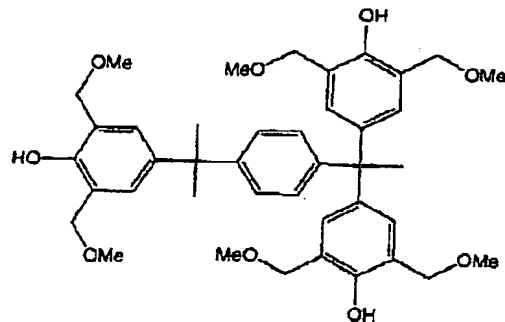
【0665】

★ ★ 【化65】

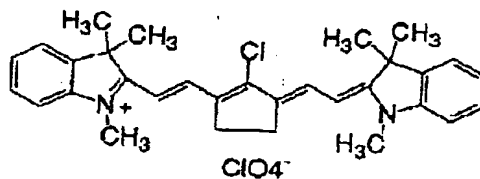


【0666】

【化66】



[MM-1]



(IR-Dye-4)

【0667】(v) 画像記録層B-2

(a) 下塗り層の形成

*で30秒間乾燥した。乾燥塗布量は、10mg/m² であった。

下記組成の下塗り層用塗布液を塗布し、80℃雰囲気下*

<下塗り層用塗布液の組成>

- ・2-アミノエチルホスホン酸 0.2g
- ・エチルアクリレートと2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩のモル比75:15の共重合体 0.3g
- ・メタノール 40g
- ・イオン交換水 60g

【0668】(b) 記録層の形成

下記組成の記録層塗布液を前記下塗り層を形成させたアルミニウム支持体上に、ワイヤーバーで塗布し、温風式乾燥装置にて120℃で45秒間乾燥して記録層を形成

させ、平版印刷版原版を得た。乾燥後の塗布量は1.4g/m² であった。なお、記録層用塗布液の調製に用いた赤外線吸収剤などの構造は以下に示す通りである。

【0669】

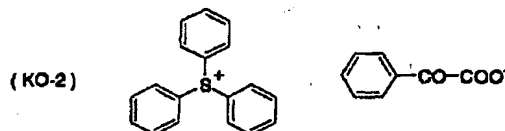
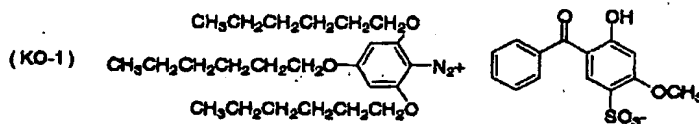
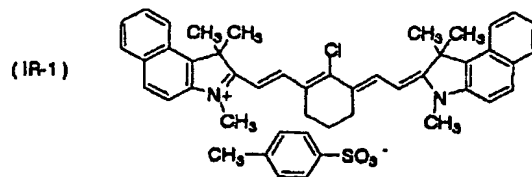
<記録層用塗布液の組成>

- ・ベヘン酸〔(D)成分〕 0.02g
- ・N-アリルスチアリン酸アミド〔(D)成分〕 0.01g
- ・赤外線吸収剤(IR-1)〔(C)成分〕 0.08g
- ・オニウム塩(KO-1)〔(A)成分〕 0.05g
- ・オニウム塩(KO-2)〔(A)成分〕 0.15g
- ・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート〔(B)成分〕 0.80g
- ・アリルメタクリレートとメタクリル酸のモル比80:20の共重合体(重量平均分子量14万)〔(E)成分〕 1.20g
- ・ピクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩 0.04g
- ・p-メトキシフェノール 0.001g
- ・フッ素系界面活性剤(メガファックKF309、大日本インキ化学工業社製) 0.03g
- ・メチルエチルケトン 10g
- ・γ-ブチロラクトン 5g

- ・メタノール 7 g
- ・1-メトキシ-3-プロパノール 5 g

【0670】

* * 【化67】



【0671】(v i) 画像記録層C-1

(a) 下塗り層の形成

アルミニウム支持体の下塗り用液状組成物をSi量が約0.001 g/m² となるように塗布し、100℃で1分間乾燥させた。

※【0672】＜下塗り用液状組成物＞下記成分を混合かくはんすると、約5分後に発熱が見られた。60分間反応させた後、内容物を別の容器に移し、メタノールを更に3万質量部加えたものを下塗り用液状組成物とした。

※30 【0673】

- ・ユニケミカル社製のホスマーPE 20質量部
- ・メタノール 130質量部
- ・水 20質量部
- ・p-トルエンスルホン酸 5質量部
- ・テトラエトキシシラン 50質量部
- ・3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン 50質量部

【0674】(b) 感光層の形成

上述の下塗り層上に、下記組成の光重合性組成物を乾燥塗布質量が1.5 g/m² となるように塗布し、100℃で1分間乾燥させ、感光層を形成した。続いて、この感光層上にポリビニルアルコール（ケン化度98モル

％、重合度500）の3質量％の水溶液を乾燥塗布質量が2.5 g/m² となるように塗布し、120℃で3分間乾燥させ、感光性平版印刷版原版を得た。

40 【0675】

＜感光層塗布液（光重合性組成物）の組成＞

- ・エチレン性不飽和結合含有化合物(A-1) 1.7質量部
- ・線状有機高分子重合体(B-1) 1.9質量部
- ・増感剤(C-1) 0.15質量部
- ・光開始剤(D-1) 0.30質量部
- ・添加剤(S-1) 0.50質量部
- ・フッ素系界面活性剤(メガファックF-177、大日本インキ化学工業社製) 0.03質量部
- ・熱重合禁止剤(N-ニトロソヒドロキシルアルミニウム塩) 0.

0.1 質量部

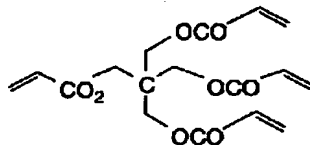
- ・ ϵ 型の銅フタロシアニン分散物 0.2 質量部
- ・ メチルエチルケトン 30.0 質量部
- ・ プロピレングリコールモノメチルエーテル 30.0 質量部

【0676】なお、感光層塗布液に用いた、エチレン性 *

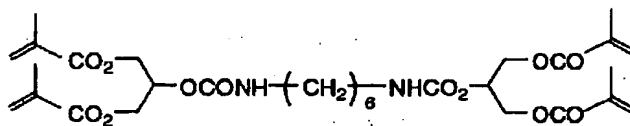
不飽和結合含有化合物 (A)、線状有機高分子重合体 【0677】

(B)、増感剤 (C)、光開始剤 (D)、添加剤 (S) * 【化68】

(A-1)



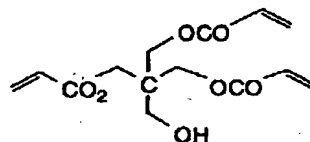
(A-2)



(A-3)



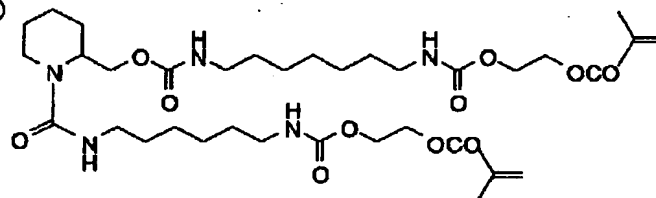
(50wt%)



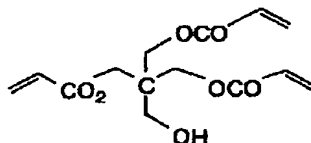
(50wt%)

の混合物

(A-4)



(50wt%)

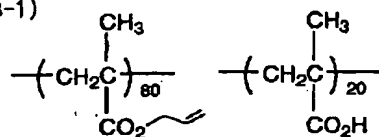


(50wt%)

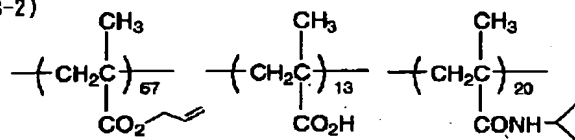
の混合物

【0678】

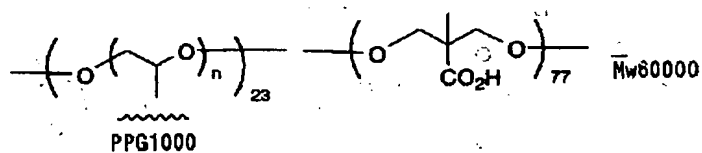
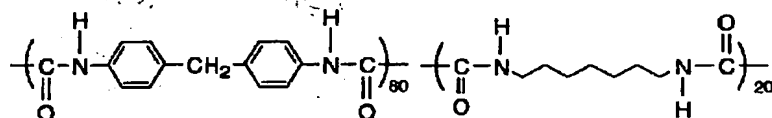
【化69】

239
(B-1) $\bar{M}_w 50000$

(B-2)

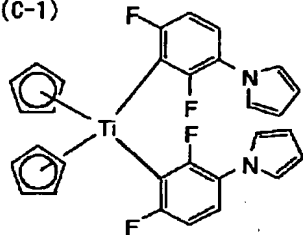
 $\bar{M}_w 150000$

(B-3)

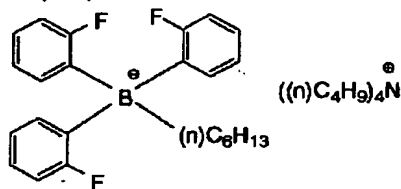
 $\bar{M}_w 80000$

【0679】

20 【化7.0】

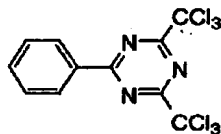
241
(C-1)

(C-2)

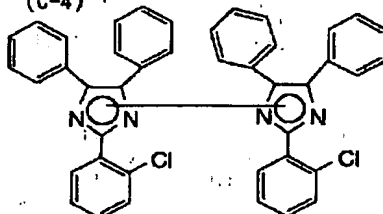


242

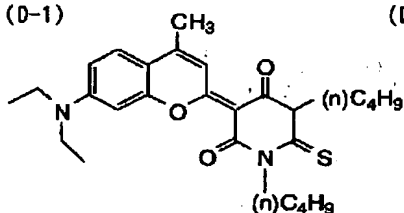
(C-3)



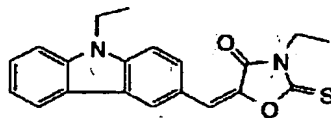
(C-4)



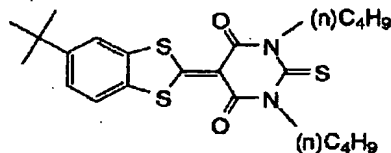
(D-1)



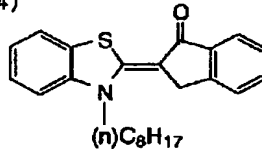
(D-2)



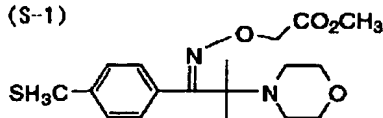
(D-3)



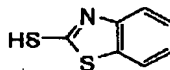
(D-4)



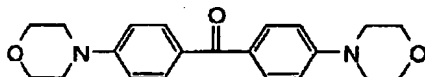
(S-1)



(S-2)



(S-3)



【0680】なお、感光層酸価は感光層1gあたりに含有される酸量を水酸化ナトリウム滴定により測定した後、算出した実測値であり、0.45meq/gであった。

【0681】(vii) 画像記録層C-2

下記成分をそれぞれ表記のものに代えた以外は画像記録層C-1と同様にして平版印刷版原版を得た。

<感光層塗布液(光重合性組成物)>

<光重合性組成物1の組成>

- ・テトラメチロールメタンテトラアクリレート 1.5g
- ・線状有機高分子重合体(B-1) 2.0g
- ・増感剤(C-1) (λ_{max} : THF 479nm, $\epsilon = 6.9 \times 10^4$) 0.15g
- ・光開始剤(D-1) 0.2g
- ・IRGACURE 907 (E-1) (Ciba-Geigy社製) 0.4g
- ・ ϵ -フタロシアン/ (B-1) 分散物 0.2g

・線状有機高分子重合体(B-2) 1.9質量部

・光開始剤(D-2) 0.30質量部

感光層酸価は、0.43meq/gであった。

【0682】(viii) 画像記録層C-3

(a) 下塗り層の形成

アルミニウム支持体上に、下記組成の高感度光重合性組成物1を乾燥塗布質量が1.5g/m²となるように塗布し、100℃で1分間乾燥させ、下塗り層を形成した。

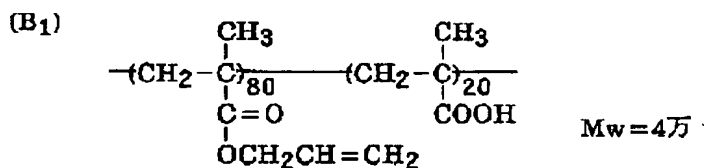
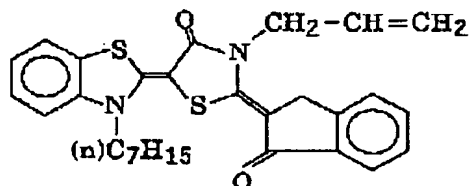
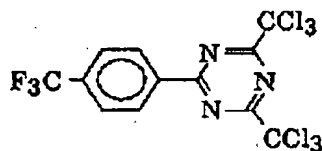
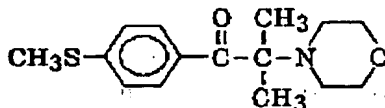
243

244

- ・フッ素系ノニオン界面活性剤（メガファック F 177、大日本インキ化学工業社製） 0.03 g
- ・メチルエチルケトン 9 g
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7.5 g
- ・トルエン 11 g

【0683】

* * 【化71】

(C₁)(D₁)(E₁)

【0684】この感光層上にポリビニルアルコール（ケン化度98モル%、重合度500）の3質量%の水溶液を乾燥塗布質量が2.5 g/m² となるように塗布し、120℃で3分間乾燥させ、光重合性平版印刷版原版を得た。

【0685】(ix) 画像記録層D

(a) 下塗り層の形成

アルミニウム支持体の表面に下記組成の下塗り液を塗布し80℃、30秒間乾燥し、基板を得た。乾燥後の被覆量は30 mg/m² であった。

<下塗り液の組成>

<感光液の組成>

- ・1,2-ジアゾナフトキノン-5-スルホニルクロリドとピロガロールアセトン樹脂とのエステル化物（米国特許第3,635,709号明細書の実施例1に記載されているもの） 0.45 g
- ・クレゾールホルムアルデヒドノボラック樹脂（メタ/パラ比=6/4、重量平均分子量3,000、数平均分子量1,100、未反応のクレゾールを0.7%含有） 1.1 g
- ・m-クレゾールホルムアルデヒドノボラック樹脂（重量平均分子量1,700、数平均分子量600、未反応のクレゾールを1%含有） 0.3 g
- ・ポリ〔N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド-コ-ノルマ

40

- ・アミノエチルホスホン酸 0.10 g
- ・フェニルホスホン酸 0.15 g
- ・β-アラニン 0.10 g
- ・メタノール 40 g
- ・純水 60 g

【0686】(b) 感光層の形成

このようにして作製した基板に次の感光液を塗布し、110℃で1分間乾燥させてポジ型感光性平版印刷版原版を得た。

【0687】

ルブチルアクリレート-コジエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート] (各モノマーのモル比は順に40:40:20、重量平均分子量40,000、数平均分子量20,000) 0.2g

【0688】

- ・p-ノルマルオクチルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂 (米国特許第4,123,279号明細書に記載されているもの) 0.02g
- ・ナフトキノ-1,2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド 0.01g
- ・テトラヒドロ無水フタル酸 0.1g
- ・安息香酸 0.02g
- ・4-[p-N,N-ビス(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2,6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン 0.01g
- ・4-[p-N-(p-ヒドロキシベンゾイル)アミノフェニル]-2,6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン 0.02g
- ・2-トリクロロメチル-5-(4-ヒドロキシシスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール 0.01g
- ・ビクトリアピュアブルーBOHの対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸にした染料 0.02g

【0689】

- ・フッ素系界面活性剤 (モディバーF-200、日本油脂社製、30質量%のメチルエチルケトンとメチルイソブチルケトンとの混合溶剤溶液) 0.06g
- ・フッ素系界面活性剤 (メガファックF177、大日本インキ化学工業社製、20質量%のメチルイソブチルケトン溶液) 0.02g
- ・メチルエチルケトン 15g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 10g

【0690】(x) 画像記録層E

(a) 下塗り層の形成

アルミニウム支持体の表面に下記組成の下塗り液を塗布し100℃、10秒間乾燥し、基板を得た。乾燥後の被覆量は10.0mg/m²であった。

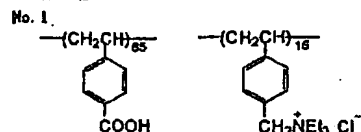
<下塗り液組成>

- ・下記高分子化合物 0.3g
- ・メタノール 100g
- ・水 1g

【0691】

【化72】

精 造



数平均分子量(Mn)

2,100

40

【0692】(b) 感光層の形成

つぎにこの基板の上に下記組成の感光液Aをバーコーターを用いて塗布することにより感光層を設けた。乾燥後の感光層塗布量は、2.0g/m²であった。更に、露光の際の真空密着時間を短縮させるため、特公昭61-28986号記載の方法でマツト層を形成させて、感光性平版印刷版原版を得た。

【0693】

<感光液Aの組成>

- ・後述するジアゾ樹脂-1 1.2g
- ・後述する結合剤-1 5.0g
- ・油性染料 (ビクトリアピュアブルーBOH) 0.15g
- ・フッ素系界面活性剤 (メガファックF-177、大日本インキ化学工業社製) 0.02g
- ・リン酸トリクレジル 0.2g

247

248

- ・亜リン酸 0.03g
- ・リンゴ酸 0.03g
- ・スチレン/無水マレイン酸共重合体のn-ヘキシルアルコールによるハーフエステル 0.05g
- ・2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル 20.00g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 20.00g
- ・乳酸メチル 7.00g
- ・メタノール 25.00g
- ・メチルエチルケトン 25.00g
- ・水 3.00g

【0694】ジアゾ樹脂-1は、特開昭59-78340号公報の「合成例-1」に記載のp-ジアゾジフェニルアミンとパラホルムアルデヒドとの縮合物のヘキサフルオロリン酸塩である。結合剤-1は、2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリロニトリル/メチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体（質量比50/20/26/4、平均分子量75,000、酸含量0.4meq/g）の水不溶性かつアルカリ水可溶性の皮膜形成高分子である。

【0695】6-2. 露光

各平版印刷版原版には、下記の方法で露光を行い、後述する現像処理に供した。

(1) 画像記録層A-1~A-3

クレオ社製のプレートセッター（TrendSetter 3444F）を用い、回転数150rpm、版面パワー140mJの条件で露光した。

(2) 画像記録層B-1およびB-2

クレオ社製のプレートセッター（TrendSetter 3444F）を用い、回転数150rpm、版面パワー100mJの条件で露光した。

(3) 画像記録層C-1およびC-3

波長532nm、100mWのFD・YAGレーザー（CSI社製プレートジェット4）を用い、100μ/cm²となるような露光条件（標準露光条件）で、4000dpiにて175線/インチの条件で、ベタ画像と1~99%の網点画像（1%刻み）を走査露光した。露光後、プレヒートを版面到達温度100℃の条件で実施した。

【0696】(4) 画像記録層C-2

波長405nm、30mWのviolet LD（内面ドラム型実験機）を用い、100μ/cm²となるような露光条件（標準露光条件）で、4000dpiにて175線/インチの条件で、ベタ画像と1~99%の網点画像（1%刻み）を走査露光した。露光後、プレヒートを版面到達温度100℃の条件で実施した。

(5) 画像記録層D

透明ポジフィルムを通して、1mの距離から3kWのメタルハライドランプで50秒間露光した。

(6) 画像記録層E

透明ネガフィルムを通して、1mの距離から3kWのメ

タルハライドランプで60秒間露光した。

【0697】6-3. 現像処理

露光後の各平版印刷版原版に、第7表に示すように、下記現像処理1~6のいずれかを施して平版印刷版とし、後述する各評価に用いた。

(1) 現像処理1（ポジ用非シリケート現像）

アルカリ金属ケイ酸塩を実質的に含有せず、かつ、糖類を含有する現像液である富士写真フイルム（株）製のPS版用現像液DT-1を標準使用条件で用いて、自動現像機900NPにより現像した。

(2) 現像処理2（サーマルネガ用シリケート現像）

アルカリ金属ケイ酸塩を実質的に含有する現像液である富士写真フイルム（株）製のPS版用現像液DT-Nを標準使用条件で用いて、自動現像機900NPにより現像した。

(3) 現像処理3（フォトポリマー用非シリケート現像）

アルカリ金属ケイ酸塩を実質的に含有せず、かつ、糖類を含有する現像液である富士写真フイルム（株）製のPS版用現像液DV-2を標準使用条件で用いて、自動現像機900NPにより現像した。

【0698】(4) 現像処理4（フォトポリマー用シリケート現像）

アルカリ金属ケイ酸塩を実質的に含有する現像液である富士写真フイルム（株）製のPS版用現像液DV-1を標準使用条件で用いて、自動現像機900NPにより現像した。

(5) 現像処理5（ポジ用シリケート現像）

アルカリ金属ケイ酸塩を実質的に含有する現像液である富士写真フイルム（株）製のPS版用現像液DP-4を標準使用条件で用いて、自動現像機900NPにより現像した。

(6) 現像処理6（ネガ用非シリケート現像）

アルカリ金属ケイ酸塩を実質的に含有せず、かつ、エタノールアミン類を含有する現像液である富士写真フイルム（株）製のPS版用現像液DN-3Cを標準使用条件で用いて、自動現像機900NPにより現像した。

【0699】6-4. 平版印刷版原版の現像処理後の裏面の表面粗さの測定

各平版印刷版原版について、現像処理後の裏面の板圧延

方向とそれに垂直な方向の表面粗さ R_a 。(JIS B0601-1994に規定される算術平均粗さ R_a)を表面粗さ計(サーフコム、東京精密社製)を用いて、カットオフ値0.8mm、評価長さ4mmの条件で測定した。表面粗さが大きい方向の表面粗さ R_a を R_{a1} 、表面粗さが小さい方向の表面粗さ R_a を R_{a2} として、 R_{a1}/R_{a2} の値とともに第7表に示す。

【0700】6-5. アルミニウム板の結晶粒の大きさの測定

得られた各平版印刷版原版について、画像記録層をすべて除去した後、表面を#800の耐水研磨紙で表面粗さ R_a (JIS B0601-1994に規定される算術平均粗さ(カットオフ値0.8mm、評価長さ4mm))が0.2となる程度に仕上げ、更にアルミナ懸濁液(粒子径0.05 μ m)を用いて約1~1.5 μ mバフ研磨した後、10%フッ化水素酸水溶液で約0.5~1.0 μ mエッチング処理を行った。このようにして、結晶粒界を観察することができるようにし、偏光顕微鏡で結晶組織を写真撮影(50倍、1800 μ m \times 1400 μ m)して、その写真において板延方向に対して垂直な直線を引き、この直線が通過した結晶粒を10個選

び、その最大幅を測定し、平均値を求めた。なお、耐水研磨紙での研磨およびバフ研磨の深さ調整することにより、アルミニウム板の表面から深さ約5 μ m、約10 μ mおよび約50 μ mの各領域に位置する結晶粒についての測定を行った。結果を第11表に示す。

【0701】6-6. 平版印刷版原版の評価

(1) 現像処理後の搬送性

上記で得られた各平版印刷版原版をローラレベラでカー

ルを矯正した後、スリッタおよびカッターを用いて切断し、板圧延方向の長さ800mm、板圧延方向に垂直な方向の幅1030mmの長方形のカットシートとした。各カットシートを、ベルトコンベヤで搬送し、搬送時のスリップの発生および蛇行の有無から搬送性について評価した。搬送性の評価の結果を第7表に示す。なお、スリップおよび蛇行が発生した頻度の少なかった方から順に、◎、○、○△、△、△×とした。

【0702】(2) 版胴取付け性

①安定性

平版印刷版は、版胴に取り付けるため、その上下端をそれぞれベンダーという装置で折り曲げた後、版胴の「くわえ」といわれる部分に一方をかけ、更に「くわえ尻」といわれる部分に他方をかけた後、くわえ尻部を巻き込むことで適度な張力を与えて版胴に密着させ固定させる。ここで、ベンダーによる折り曲げが所定の角度通りにならない場合、例えば、90°折り曲げたいのに折り曲げ後に85°となってしまう場合、くわえ部やくわえ尻部にしっかりと固定されないことがある。版胴取付け性の安定性は、折り曲げ部がくわえ部およびくわえ尻部にしっかりと引っかかり、安定して固定することができ

るか否かにより評価した。結果を第7表に示す。固定不要の発生頻度が少ない順に、◎、○、○△、△、×とした。

【0703】②耐版切れ性

各平版印刷版を用いて、印刷枚数100万枚の印刷を $n=10$ で行った。100万枚に到達する前に、くわえ部およびくわえ尻部のいずれかで平版印刷版の破断が発生した個数で、耐版切れ性を評価した。結果を第7表に示す。版切れが起こった個数が0個のものを◎、1個のものを○、2個のものを○△、3個のものを△、4個のものを△×、5個以上のものを×とした。

【0704】(3) 表面処理外観

表面処理後、下塗り層および画像記録層を形成する前のアルミニウム支持体の外観を目視で評価した。ここでは、ストリークと呼ばれるスジ状の外観不良と、面質ムラと呼ばれるざらつき状の外観不良の目立ちにくさを基準に官能評価を行った。結果を第7表に示す。良好なものを○、やや外観不良があるものを○△、外観不良があるが許容限度内であるものを△とした。

【0705】(4) 引張強度

島津製作所社製オートグラフ(商品名)を用いて、幅25mmの試料を用いて、板圧延方向の引張強度を測定した。結果を第11表に示す。

【0706】(5) 疲労破断強度

疲労破断強度は、各平版印刷版原版を、板圧延方向の長さが90mm、幅方向の長さが30mmである長方形に切り出し、板圧延方向に単位断面積あたり1.0kg/mm²程度の張力を与え、幅方向に沿った辺の一端を固定したうえで、他端に振幅5mm程度の振動を連続的に与え、破断するまでの振動回数で評価した。結果を第11表に示す。

【0707】(6) スプリングバック

各平版印刷版原版について、以下に示す条件A、BおよびCで、スプリングバックを測定した。結果を第11表に示す。

条件A: 幅20mm、長さ100mmにカットした平版印刷版原版の小片を、角度90°、曲率半径1mmの角部に押し当てて曲げ、角部から離れた後に折り曲げ角度を測定し、その測定値から角部の角度(ここでは90°)を減じて、スプリングバックとした。折り曲げ角度の測定は、複写機上に折り曲げ後の小片を折り曲げられた二辺のうち一方を下にして置き、紙に複写し、紙に複写された小片の画像の折り曲げ部の角度を分度器で測定することにより行った。

条件B: 角度135°、曲率半径3mmの角部を用いた以外は、条件Aと同様の方法により、スプリングバックを測定した。

条件C: 角度135°、曲率半径1mmの角部を用いた以外は、条件Aと同様の方法により、スプリングバックを測定した。

【0708】(7) 画像記録層を除去した後のエリクセン値の測定

各平版印刷版原版について、画像記録層を現像処理で除去し、JIS Z2247に規定される方法で2号試験片(90mm×90mm)を用い、エクセリン試験B法により、エリクセン値を測定した。画像記録層を除去した後のエリクセン値の測定の結果を第11表に示す。

【0709】第7表から、特定の組成のアルミニウム板から得られるアルミニウム支持体を用い、かつ、現像処理後の裏面の表面粗さ(R_a)が、板圧延方向とそれに垂直な方向で異なり、かつ、表面粗さが大きい方向の表面粗さをR_{a1}、表面粗さが小さい方向の表面粗さをR_{a2}としたときに、R_{a1}/R_{a2}の値が、現像液に応じて特定の範囲にある本発明の平版印刷版原版(実施例29~107)は、現像処理後の搬送性に優れ、かつ、版胴取付け性(安定性および耐版切れ性)に優れることが分かる。

*る。また、第7表および第11表から、実施例29~107の平版印刷版原版は、表面処理外観、引張強度、疲労破断強度、スプリングバックおよびエリクセン値が、いずれも本発明の好適な範囲にあることが分かる。また、本態様の平版印刷版原版は、上記特定のアルミニウム支持体に、各種の画像記録層を選択することにより、アルカリ金属ケイ酸塩を実質的に含有せず、かつ、糖類を含有する現像液により現像して用いられるタイプ;アルカリ金属ケイ酸塩を含有する現像液により現像して用いられるタイプ;アルカリ金属ケイ酸塩を実質的に含有せず、かつ、エタノールアミン類を含有する現像液により現像して用いられるタイプのいずれの平版印刷版原版とすることもできるので、極めて有用である。

【0710】

【表7】

第7表 (その1)

	平版印刷版原版				現像方法		現像処理後の裏面の表面粗さR _a (μm)		R _{a1} /R _{a2}	搬送性	版胴取付け		表面処理外観
	7μmアルミ板(第8表)	粗面化処理	界面処理	画像記録層	現像方法	板圧延方向	板圧延方向に垂直な方向				安定性	耐版切れ性	
実施例29	1	2	ソケット+下塗り	A-1	1	0.182	0.161	1.13	○△	○	○△	○	○
実施例30	2	2	ソケット+下塗り	A-1	1	0.335	0.203	1.65	○	○	○△	○	○
実施例31	3	2	ソケット+下塗り	A-1	1	0.357	0.194	1.84	○	○△	○△	○△	○△
実施例32	4	2	ソケット+下塗り	A-1	1	0.290	0.180	1.61	○	△	○△	△	△
実施例33	5	2	ソケット+下塗り	A-1	1	0.232	0.111	2.09	◎	○△	○△	○	○
実施例34	6	2	ソケット+下塗り	A-1	1	0.232	0.111	2.09	◎	△	△	○	○
実施例35	7	2	ソケット+下塗り	A-1	1	0.234	0.112	2.09	◎	○△	○	○	○
実施例36	8	2	ソケット+下塗り	A-1	1	0.258	0.206	1.25	○	◎	△	○△	○△
実施例37	9	2	ソケット+下塗り	A-1	1	0.310	0.100	3.10	◎	◎	△	○△	○△
実施例38	10	2	ソケット+下塗り	A-1	1	0.401	0.100	4.01	◎	◎	△	○△	○△
実施例39	11	2	ソケット+下塗り	A-1	1	0.253	0.232	1.09	△	◎	△	○△	○△
実施例40	1	2	下塗り	B-1	2	0.182	0.161	1.13	○△	○	○△	○	○
実施例41	2	2	下塗り	B-1	2	0.339	0.205	1.65	○	○	○△	○	○
実施例42	3	2	下塗り	B-1	2	0.359	0.195	1.84	○	○△	○△	○△	○△
実施例43	4	2	下塗り	B-1	2	0.290	0.180	1.61	○	△	○△	△	△
実施例44	5	2	下塗り	B-1	2	0.238	0.114	2.09	◎	○△	○△	○	○
実施例45	6	2	下塗り	B-1	2	0.237	0.113	2.10	◎	△	△	○	○
実施例46	7	2	下塗り	B-1	2	0.237	0.113	2.10	◎	○△	○	○	○
実施例47	8	2	下塗り	B-1	2	0.250	0.200	1.25	○	◎	△	○△	○△
実施例48	9	2	下塗り	B-1	2	0.311	0.100	3.11	◎	◎	△	○△	○△
実施例49	10	2	下塗り	B-1	2	0.404	0.101	4.00	◎	◎	△	○△	○△
実施例50	1	2	ソケット+下塗り	C-1	3	0.186	0.165	1.13	○△	○	○△	○	○
実施例51	2	2	ソケット+下塗り	C-1	3	0.333	0.202	1.65	○	○	○△	○	○
実施例52	3	2	ソケット+下塗り	C-1	3	0.351	0.191	1.84	○	○△	○△	○△	○△
実施例53	4	2	ソケット+下塗り	C-1	3	0.290	0.180	1.61	○	△	○△	△	△
実施例54	5	2	ソケット+下塗り	C-1	3	0.239	0.114	2.10	◎	○△	○△	○	○
実施例55	6	2	ソケット+下塗り	C-1	3	0.239	0.114	2.10	◎	△	△	○	○
実施例56	7	2	ソケット+下塗り	C-1	3	0.238	0.114	2.09	◎	○△	○	○	○
実施例57	8	2	ソケット+下塗り	C-1	3	0.251	0.201	1.25	○	◎	△	○△	○△
実施例58	9	2	ソケット+下塗り	C-1	3	0.311	0.100	3.11	◎	◎	△	○△	○△

【0711】

【表8】

第 7 表 (その2)

	平版印刷版原版				現像方法	現像処理後の裏面の表面粗さR _a (μ m)		R _z /R _a	搬送性	版調取付け		表面処理 外観
	7 μ m以下版 (第8表)	粗面化 処理	界面処理	画像 記録層		板圧延方向	板圧延方向に 垂直な方向			安定性	耐版切れ性	
実施例59	10	2	シカト+下塗り	C-1	3	0.403	0.101	3.99	◎	◎	△	○△
実施例60	11	2	シカト+下塗り	C-1	3	0.252	0.231	1.09	△	◎	△	○△
実施例61	1	2	下塗り	C-3	4	0.183	0.162	1.13	○△	○	○△	○
実施例62	2	2	下塗り	C-3	4	0.336	0.204	1.65	○	○	○△	○
実施例63	3	2	下塗り	C-3	4	0.357	0.194	1.84	○	○△	○△	○△
実施例64	4	2	下塗り	C-3	4	0.292	0.181	1.61	○	△	○△	△
実施例65	5	2	下塗り	C-3	4	0.235	0.112	2.10	◎	○△	○△	○
実施例66	6	2	下塗り	C-3	4	0.234	0.112	2.09	◎	△	△	○
実施例67	7	2	下塗り	C-3	4	0.235	0.112	2.10	◎	○△	○	○
実施例68	8	2	下塗り	C-3	4	0.252	0.202	1.25	○	◎	△	○△
実施例69	9	2	下塗り	C-3	4	0.315	0.102	3.09	◎	◎	△	○△
実施例70	10	2	下塗り	C-3	4	0.405	0.101	4.01	◎	◎	△	○△
実施例71	1	2	シカト+下塗り	D	1	0.183	0.162	1.13	○△	○	○△	○
実施例72	2	2	シカト+下塗り	D	1	0.334	0.202	1.65	○	○	○△	○
実施例73	3	2	シカト+下塗り	D	1	0.356	0.193	1.84	○	○△	○△	○△
実施例74	4	2	シカト+下塗り	D	1	0.292	0.181	1.61	○	△	○△	△
実施例75	5	2	シカト+下塗り	D	1	0.237	0.113	2.10	◎	○△	○△	○
実施例76	6	2	シカト+下塗り	D	1	0.237	0.113	2.10	◎	△	△	○
実施例77	7	2	シカト+下塗り	D	1	0.235	0.112	2.10	◎	○△	○	○
実施例78	8	2	シカト+下塗り	D	1	0.251	0.201	1.25	○	◎	△	○△
実施例79	9	2	シカト+下塗り	D	1	0.313	0.101	3.10	◎	◎	△	○△
実施例80	10	2	シカト+下塗り	D	1	0.404	0.101	4.00	◎	◎	△	○△
実施例81	11	2	シカト+下塗り	D	1	0.252	0.231	1.09	△	◎	△	○△
実施例82	1	2	下塗り	D	5	0.184	0.163	1.13	○△	○	○△	○
実施例83	2	2	下塗り	D	5	0.333	0.202	1.65	○	○	○△	○
実施例84	3	2	下塗り	D	5	0.357	0.194	1.84	○	○△	○△	○△
実施例85	4	2	下塗り	D	5	0.292	0.181	1.61	○	△	○△	△
実施例86	5	2	下塗り	D	5	0.236	0.113	2.09	◎	○△	○△	○
実施例87	6	2	下塗り	D	5	0.235	0.112	2.10	◎	△	△	○
実施例88	7	2	下塗り	D	5	0.234	0.112	2.09	◎	○△	○	○

【0712】

【表9】

第 7 表 (その3)

	平版印刷版原版				現像方法	現像処理後の裏面の表面粗さR _a (μ m)		R _z /R _a	搬送性	版調取付け		表面処理 外観
	7 μ m以下版 (第8表)	粗面化 処理	界面処理	画像 記録層		板圧延方向	板圧延方向に 垂直な方向			安定性	耐版切れ性	
実施例 89	8	2	下塗り	D	5	0.252	0.202	1.25	○	◎	△	○△
実施例 90	9	2	下塗り	D	5	0.314	0.101	3.11	◎	◎	△	○△
実施例 91	10	2	下塗り	D	5	0.405	0.101	4.01	◎	◎	△	○△
実施例 92	1	2	シカト+下塗り	E	6	0.184	0.163	1.13	○△	○	○△	○
実施例 93	2	2	シカト+下塗り	E	6	0.335	0.203	1.65	○	○	○△	○
実施例 94	3	2	シカト+下塗り	E	6	0.355	0.193	1.84	○	○△	○△	○△
実施例 95	4	2	シカト+下塗り	E	6	0.294	0.183	1.61	○	△	○△	△
実施例 96	5	2	シカト+下塗り	E	6	0.235	0.112	2.10	◎	○△	○△	○
実施例 97	6	2	シカト+下塗り	E	6	0.237	0.113	2.10	◎	△	△	○
実施例 98	7	2	シカト+下塗り	E	6	0.234	0.112	2.09	◎	○△	○	○
実施例 99	8	2	シカト+下塗り	E	6	0.252	0.202	1.25	○	◎	△	○△
実施例 100	9	2	シカト+下塗り	E	6	0.313	0.101	3.10	◎	◎	△	○△
実施例 101	10	2	シカト+下塗り	E	6	0.405	0.101	4.01	◎	◎	△	○△
実施例 102	11	2	シカト+下塗り	E	6	0.256	0.235	1.09	△	◎	△	○△
実施例 103	1	1	シカト+下塗り	A-1	1	0.183	0.162	1.13	○△	○	○△	○
実施例 104	1	2	シカト+下塗り	A-2	1	0.182	0.161	1.13	○△	○	○△	○
実施例 105	1	2	シカト+下塗り	A-3	1	0.182	0.161	1.13	○△	○	○△	○
実施例 106	1	2	下塗り	B-2	2	0.184	0.163	1.13	○△	○	○△	○
実施例 107	1	2	下塗り	C-2	3	0.181	0.160	1.13	○△	○	○△	○
比較例 18	12	2	シカト+下塗り	A-1	1	0.356	0.346	1.03	△×	×	×	○
比較例 19	12	2	下塗り	B-1	2	0.356	0.346	1.03	△×	×	×	○
比較例 20	12	2	シカト+下塗り	C-1	3	0.354	0.344	1.03	△×	×	×	○
比較例 21	12	2	下塗り	C-3	4	0.355	0.345	1.03	△×	×	×	○
比較例 22	12	2	シカト+下塗り	D	1	0.354	0.344	1.03	△×	×	×	○
比較例 23	12	2	下塗り	D	5	0.354	0.344	1.03	△×	×	×	○
比較例 24	12	2	シカト+下塗り	E	6	0.355	0.345	1.03	△×	×	×	○
比較例 25	11	2	下塗り	B-1	2	0.251	0.230	1.09	△×	○	○△	○
比較例 26	11	2	下塗り	C-3	4	0.251	0.230	1.09	△×	○	○△	○
比較例 27	11	2	下塗り	D	5	0.250	0.229	1.09	△×	○	○△	○

【0713】

【表10】

255
第 8 表

アルミニウム板	アルミニウム合金 (第 9 表)	製造工程 (第 10 表)	板 厚 (mm)
1	1	1	0.29
2	2	1	0.29
3	2	2	0.29
4	2	3	0.29
5	3	1	0.29
6	3	1	0.38
7	3	1	0.20
8	4	1	0.29
9	1	1	0.29
10	1	1	0.29
11	1	1	0.29
12	5	1	0.29

* 【0714】
【表 11】

10

*
第 9 表

アルミニウム合金	Fe (質量%)	Si (質量%)	Cu (質量%)	Mg (質量%)	Ti (質量%)	Mn (質量%)
1	0.30	0.09	0.011	0.002	0.020	0.002
2	0.33	0.07	0.010	0.015	0.020	0.002
3	0.30	0.08	0.014	0.008	0.030	0.002
4	0.22	0.05	0.006	0.001	0.015	0.002
5	1.10	0.25	0.002	0.5	0.001	0.5

【0715】

※ ※ 【表 12】

第 10 表

製造工程	鋳造	面 削	加熱温度 (℃)	均 熱	熱 間 圧 延		焼 鈍	冷間 圧延	矯正
					開始時間 (℃)	終了温度 (℃)			
1	DC 鋳造	各面 10mm	500	500℃ × 5 時間	400	250	450℃ × 3 分	あり	あり
2	DC 鋳造	各面 10mm	500	500℃ × 5 時間	400	330	なし	あり	あり
3	DC 鋳造	各面 10mm	400	なし	400	330	なし	あり	あり

【0716】

【表 13】

第 11 表

	7ミツ板 (第8表)	7ミツ板の結晶粒の幅 (μm)			引張強度 (MPa)	疲労破断 強度 (回)	スプリングバック(°)			功労値
		表層からの深さ					条 件			
		約50μm	約10μm	約5μm			A	B	C	
実施例 23, 40, 50, 61, 71, 82, 92, 103~107	1	40	40	25	170	13000	1	2	1	5
実施例 30, 41, 51, 62, 72, 83, 93	2	40	40	45	175	14500	1	2	2	5
実施例 31, 42, 52, 63, 73, 84, 94	3	50	55	55	185	15200	2	3	3	4.5
実施例 32, 43, 53, 64, 74, 85, 95	4	60	65	70	190	16000	3	4	3	4
実施例 33, 44, 54, 65, 75, 86, 96	5	45	50	45	175	13500	2	3	1	5
実施例 34, 45, 55, 66, 76, 87, 97	6	45	50	45	170	8500	2	4	3	5
実施例 35, 46, 56, 67, 77, 88, 98	7	45	50	45	185	22000	2	3	2	5
実施例 36, 47, 57, 68, 78, 89, 99	8	50	55	50	152	10500	1	1	1	6
実施例 37, 48, 58, 69, 79, 90, 100	9	40	40	25	170	13000	1	2	1	5
実施例 38, 49, 59, 70, 80, 91, 101	10	40	40	25	170	13000	1	2	1	5
実施例 39, 60, 81, 102 比較例 25~27	11	40	40	25	170	13000	1	2	1	5
比較例 18~24	12	20	25	18	220	9000	6	7	6	2

【0717】

【発明の効果】本発明の平版印刷版原版は、搬送性および印刷機装着性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に好適に用いられるアルミニウム板の浮き上がり部の測定方法を示す板圧延方向に垂直な方向から見た側面図である。

【図2】 本発明に好適に用いられるアルミニウム板の断面形状を示す板圧延方向から見た断面図である。

【図3】 本発明の平版印刷版原版の浮き上がり部の測定方法を示す板圧延方向に垂直な方向から見た側面図である。

【図4】 本発明の平版印刷版原版の一例の斜視図である。

【図5】 本発明の平版印刷版原版のロール状に巻かれた状態および積み重ねられた状態の一例を示す斜視図である。

【図6】 裏面の端部が軽度の粗面化処理を施されている本発明の平版印刷版原版の一例を示す図である。

【図7】 裏面の端部が軽度の粗面化処理を施されている本発明の平版印刷版原版の他の一例を示す図である。

図7(a)は、板圧延方向に平行な1辺にのみ軽度の粗面化処理が施されている本発明の平版印刷版原版の裏面図であり、図7(b)は板圧延方向に垂直な2辺に軽度の粗面化処理が施されている本発明の平版印刷版原版の

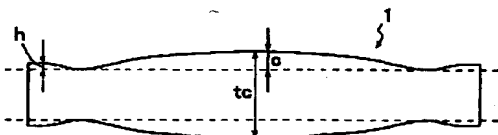
裏面を示す裏面図である。

【図8】 本発明の平版印刷版原版に用いられるアルミニウム支持体の作成における機械粗面化処理に用いられるブラシグレイニングの工程の概念を示す側面図である。

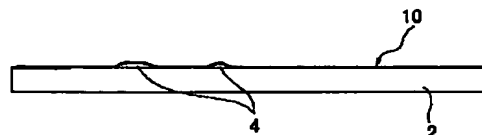
【符号の説明】

- 1 アルミニウム板
- 2 定盤
- 3 おもし
- 4 浮き上がり部
- 10 平版印刷版原版
- 10' ロール状に巻かれた状態の平版印刷版原版
- 10'' 積み重ねられた状態の平版印刷版原版
- 12 支持体
- 12a 支持体の表面
- 12b 平版印刷版原版(支持体)の裏面
- 14 画像記録層
- 14a 画像記録層の表面
- 22、24 ローラ状ブラシ
- 23 研磨スラリー液
- 25、26、27、28 支持ローラ
- h 耳部板厚と最小板厚との差
- c 中央部最大板厚と最小板厚との差
- t c 中央部最大板厚

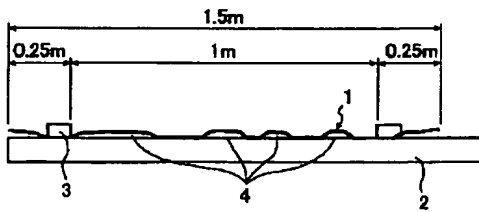
【図2】



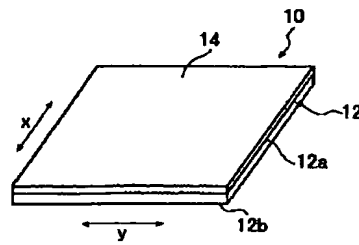
【図3】



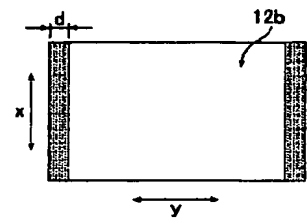
【図1】



【図4】

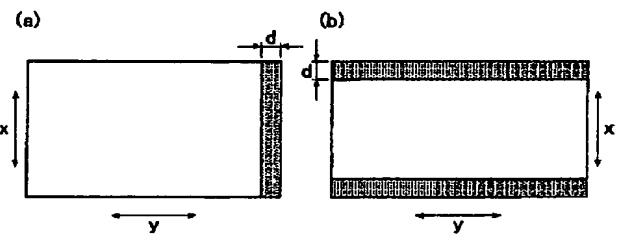
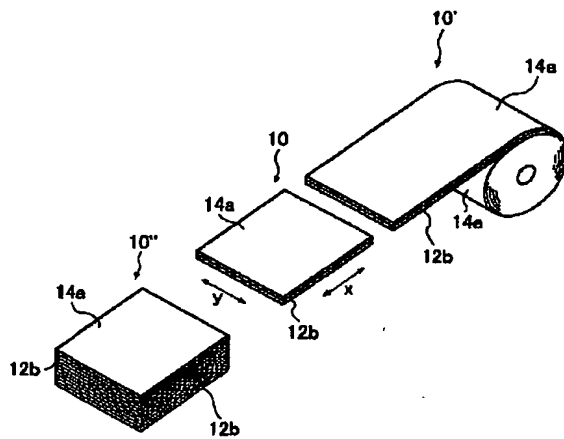


【図6】

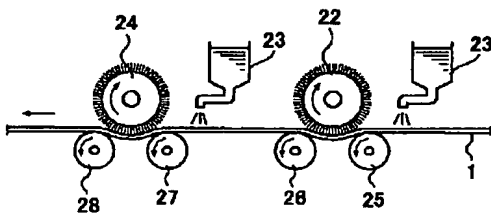


【図5】

【図7】



【図8】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA13 AA18 AB03 DA20
 2H096 AA06 CA03 LA30
 2H114 AA04 AA14 AA23 DA04 DA73
 EA02 GA05 GA06 GA08 GA09

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.